

JUN 15 1938

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

von  
**H. GEIGER**

109. BAND. 1. UND 2. HEFT

MIT 74 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 4. MAI 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

# Zeitschrift für Physik

erscheint zwangslässig in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennetttopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.**

## Aufnahmebedingungen.

**Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden Richtlinien genügen:**

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrunde des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Ziels einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

**Der Herausgeber: H. Geiger.**

D. P.

# Über gleichzeitige Raman-Beugung an mehreren Ultraschallwellen.

Von **L. Bergmann** und **E. Fues**<sup>1)</sup>.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1937.)

Bei gleichzeitigem Vorhandensein mehrerer Ultraschallwellen wird eine das Schallfeld durchsetzende Lichtwelle in einer vielfachen, aber mit Hilfe einer kleinen Erweiterung der Raman-Nath'schen Rechnungen leicht übersehbaren Weise „mehrgefach gebeugt“. Interferenzen gemischter Ordnung an Longitudinal- und Transversalwellen in Glas werden mitgeteilt.

## 4. Experimenteller Teil, von L. Bergmann.

Bei der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen entstehen bekanntlich trotz sinusförmiger Änderung des Brechungsindexes auch Beugungsspektren höherer Ordnung. Bei genügend starker Anregung der Schallwelle kann sogar der Fall eintreten, daß das Beugungsbild erster oder zweiter Ordnung vollkommen verschwindet, während die Beugungsbilder höherer Ordnung besonders intensiv herauskommen. Für diese Erscheinung hat zuerst Brillouin<sup>2)</sup> eine Deutung durch die Annahme einer Mehrfachbeugung des Lichtes gegeben. Danach entstehen die Beugungsspektren höherer Ordnung dadurch, daß das in die  $-1$ -te und  $+1$ -te Ordnung abgebeugte Licht beim weiteren Durchgang durch die Schallwelle in die  $-2$ -te,  $0$ -te bzw.  $2$ -te und  $0$ -te Ordnung weitergebeugt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, wie das Licht die Schallwelle durchsetzt. Wir haben daher um so mehr Spektren höherer Ordnung zu erwarten, je größer der optische Lichtweg im Schallfeld ist, bzw. genauer, je größer die Zahl  $\delta n L / \lambda$ , wenn  $L$  die Länge des Lichtweges in cm,  $\lambda$  die Lichtwellenlänge im undeformierten Medium und  $\delta n$  die infolge der Schaldeformationen eintretende Amplitude der Brechungsindexvariation bedeuten. Abhängigkeit der Beugungserscheinung von  $L$  hat zuerst Bär<sup>3)</sup> durch einfache Versuche gezeigt.

Im folgenden sollen einige Versuche angegeben werden, die den Vorgang der Mehrfachbeugung des Lichtes an *mehreren* Schallwellen besonders schön vor Augen führen. In Fig. 1a ist die Beugungerscheinung wiedergegeben, die man bei Durchstrahlung einer in Xylol laufenden ebenen Schallwelle der Frequenz  $N_1 = 1465$  kHz mit monochromatischem Licht

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Festsitzung der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur in Breslau aus Anlaß des 60. Geburtstages von Prof. Dr. Cl. Schaefer am 24. März 1938. — <sup>2)</sup> L. Brillouin, Act. sci. et industr. **59**, Paris 1933, Herrmann u. Cie. — <sup>3)</sup> R. Bär, Helv. phys. Acta **6**, 570, 1933.

erhält. Die Schallintensität ist dabei so einreguliert, daß gerade noch die Beugungsbilder zweiter Ordnung sichtbar sind. Darunter ist in Fig. 1b die analoge Erscheinung wiedergegeben, die bei einer Schallwelle gleichen Querschnittes, aber mit einer Frequenz von  $N_2 = 9760$  kHz erhalten wird. Erzeugt man nun gleichzeitig beide Schallwellen in der Flüssigkeit, indem man die beiden Ultraschallquarze einander genau gegenüber anbringt und mit zwei Sendern in den angegebenen Frequenzen erregt, so erhält man die Beugungerscheinung, wie sie Fig. 1c zeigt. Neben jedem Beugungsbild der Fig. 1b treten jetzt rechts und links Beugungsspektren in einem

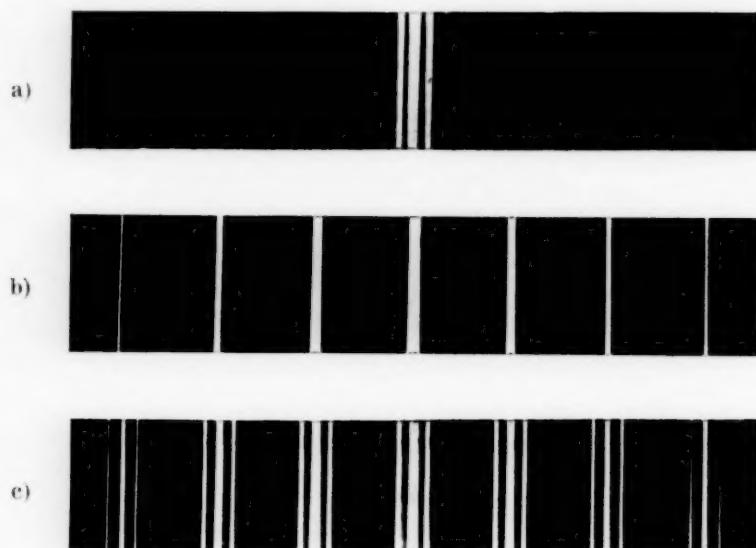


Fig. 1. Zur Mehrfachbeugung des Lichtes an zwei in Xylol laufenden Schallwellen.

- a) Beugungerscheinung an der Schallwelle mit der Frequenz  $N_1 = 1465$  kHz.
- b) Beugungerscheinung an der Schallwelle mit der Frequenz  $N_2 = 9760$  kHz.
- c) Beugungerscheinung bei gleichzeitigem Vorhandensein der beiden Schallwellen mit den Frequenzen  $N_1$  und  $N_2$ .

Abstand auf, der der Frequenz  $N_1$  entspricht, d. h. das Licht, das durch die Schallwelle mit der Frequenz  $N_2$  abgebeugt wird, wird beim weiteren Durchgang durch das Schallfeld auch von der Schallwelle mit der Frequenz  $N_1$  abgebeugt. Man kann natürlich auch umgekehrt sagen, daß das zunächst durch die Welle mit der Frequenz  $N_1$  abgebeugte Licht nachträglich auch von der Schallwelle mit der Frequenz  $N_2$  weitergebeugt wird. Wir erkennen also hier deutlich den Vorgang der Mehrfachbeugung. In Fig. 2 ist derselbe Vorgang nochmals für ein anderes Verhältnis der beiden Schallfrequenzen [ $N_1 = 9760$  kHz (a) und  $N_2 = 7210$  kHz (b)] wiedergegeben. Wie die in Fig. 2c auftretenden Beugungsbilder einander zuzuordnen sind, ist durch die eingezeichneten Pfeile angedeutet. Außer den in der Figur sichtbaren Linien treten in der Originalaufnahme noch eine ganze Reihe weiterer

Beugungsbilder auf, die sich durch weitere Mehrfachbeugung erklären lassen aber bereits so schwach sind, daß sie in der Photokopie nicht mehr herauskommen.

Ich habe bereits 1934 ähnliche Aufnahmen veröffentlicht<sup>1)</sup>, die man erhält, wenn ein Ultraschallquarz gleichzeitig in mehreren Frequenzen, z. B. der Grundschwingung und einer höheren Oberschwingung oder auch in mehreren Oberschwingungen angeregt wird. An den dabei gleichzeitig auftretenden Schallwellen ergeben sich durch Mehrfachbeugung Bilder,

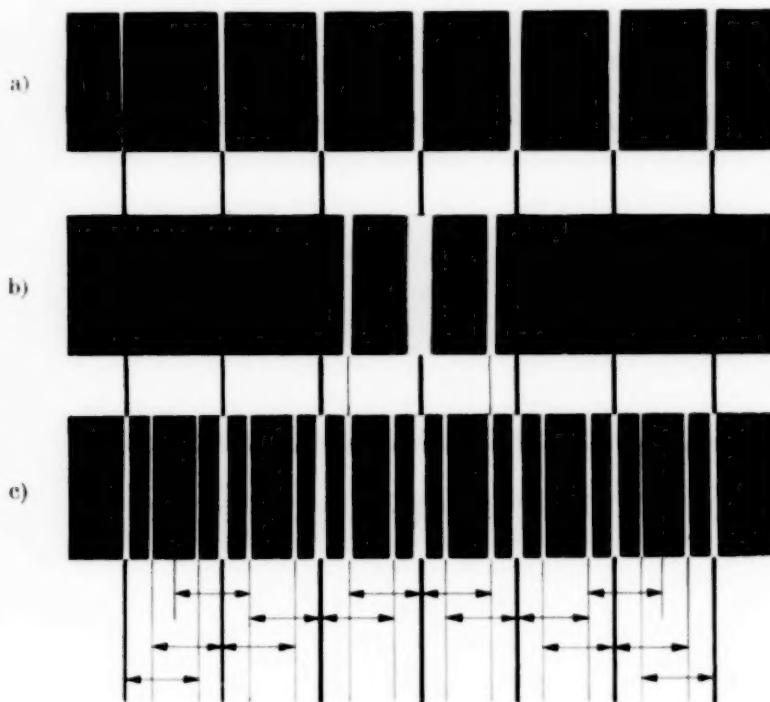


Fig. 2. Zur Mehrfachbeugung des Lichtes an zwei in Xylo laufenden Schallwellen.

- Beugungerscheinung an der Schallwelle mit der Frequenz  $N_1 = 9760\text{kHz}$ .
- Beugungerscheinung an der Schallwelle mit der Frequenz  $N_2 = 7210\text{kHz}$ .
- Beugungerscheinung bei gleichzeitigem Vorhandensein der beiden Schallwellen mit den Frequenzen  $N_1$  und  $N_2$ .

die ganz analog den Fig. 1 c bzw. 2 c sind, und die ich seinerzeit dazu benutzte, um daraus auf die Schwingungsform des Quarzes zu schließen.

Erzeugt man in einem mit Flüssigkeit gefüllten Trog durch geeignete Anregung und durch mehrfache Reflexion der Schallwellen an den Trogwänden ein System sich in den verschiedensten Richtungen kreuzender Ultraschallwellen gleicher Frequenz, so erhält man nach Schaefer und Bergmann<sup>2)</sup> bei Durchstrahlung mit Licht eine Beugungerscheinung

<sup>1)</sup> L. Bergmann, ZS. f. Hochfrequenztechnik **43**, 83, 1934. — <sup>2)</sup> C. Schaefer u. L. Bergmann, Sitzungsber. Berliner Akad. 1934, S. 155.

(Fig. 3), die aus einem konzentrischen Kreis besteht, der sich aus einzelnen Beugungspunkten zusammensetzt. Es erzeugt eben jede Schallwelle zwei Beugungspunkte erster Ordnung und man kann z. B. aus der Intensität dieser Beugungspunkte auf die Intensität der Schallwelle in der betreffenden Richtung zurückschließen. Macht man die Schallwellenanregung in der Horizontalen besonders stark, so treten in dieser Richtung, wie es Fig. 4 zeigt, außer den Beugungspunkten erster Ordnung auch noch Beugungsbilder zweiter und dritter Ordnung auf, und es zeigt jetzt jeder dieser Beugungspunkte um sich herum die gleiche Beugungerscheinung eines Kreises wie der zentrale Punkt. Auch diese Erscheinung erklärt sich zwangsläufig durch den Vorgang der Mehrfachbeugung, indem das in die Beugungspunkte erster, zweiter usw. Ordnung zunächst abgebeugte Licht beim weiteren Durchgang durch das Schallfeld der sich in allen Richtungen kreuzenden Schallwellen weiter gebeugt wird.

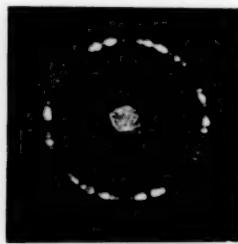


Fig. 3. Beugung des Lichtes an einem System sich in den verschiedensten Richtungen kreuzender Ultraschallwellen.

Bei hinreichender Dicke des Schallfeldes und möglichst gleichmäßiger Anregung aller sich kreuzenden Schallwellen erhält man schließlich eine Beugungsfigur, wie sie in Fig. 5 wiedergegeben ist, sie stellt ebenfalls ein sehr schönes Beispiel für die Mehrfachbeugung des Lichtes an Ultraschallwellen dar. Jeder Punkt des inneren besonders hellen Kreises wirkt gewissermaßen wieder als sekundäre Lichtquelle und erzeugt um sich herum einen neuen Beugungskreis. Die Umhüllende aller dieser Kreise ist dann ein Kreis mit dem doppelten Radius, der als Beugungsbild zweiter Ordnung zum Zentralpunkt angesehen werden kann.

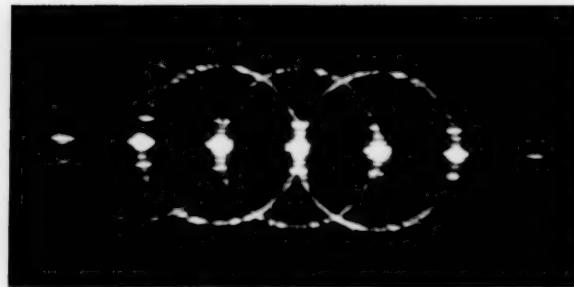


Fig. 4. Mehrfachbeugung des Lichtes an einem System von Ultraschallwellen in einer Flüssigkeit bei besonders starker Schallanregung in der Horizontalen.

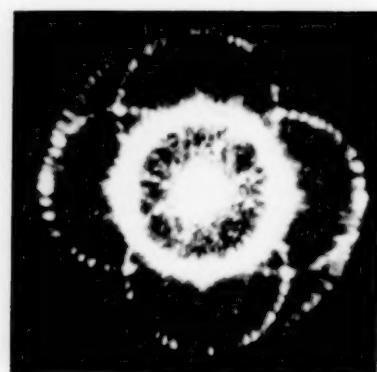


Fig. 5. Mehrfachbeugung des Lichtes an einem System sich in den verschiedensten Richtungen kreuzenden Ultraschallwellen.

Bei hinreichender Dicke des Schallfeldes und möglichst gleichmäßiger Anregung aller sich kreuzenden Schallwellen erhält man schließlich eine Beugungsfigur, wie sie in Fig. 5 wiedergegeben ist, sie stellt ebenfalls ein sehr schönes Beispiel für die Mehrfachbeugung des Lichtes an Ultraschallwellen dar. Jeder Punkt des inneren besonders hellen Kreises wirkt gewissermaßen wieder als sekundäre Lichtquelle und erzeugt um sich herum einen neuen Beugungskreis. Die Umhüllende aller dieser Kreise ist dann ein Kreis mit dem doppelten Radius, der als Beugungsbild zweiter Ordnung zum Zentralpunkt angesehen werden kann.

Die Mehrfachbeugung des Lichtes an einer oder mehreren Ultraschallwellen tritt aber auch in festen Körpern, in denen sich Schallwellen ausbreiten, auf. Hier ist jedoch der Vorgang noch etwas komplizierter, weil meist bei Erregung einer longitudinalen elastischen Welle gleichzeitig eine in der gleichen Richtung sich ausbreitende Transversalwelle auftritt, die aber eine andere Fortpflanzungsgeschwindigkeit und damit auch eine andere elastische Wellenlänge im Vergleich zur longitudinalen Welle hat. An beiden Wellen findet eine Beugung des Lichtes statt und es kann natürlich jetzt der Fall eintreten, daß z. B. das an der transversalen Welle in die Beugungsspektren erster Ordnung abgebeugte Licht beim weiteren Durchgang durch den schwingenden Festkörper an der longitudinalen Welle gebeugt wird. Diese Erscheinung ist für Glas in der Fig. 6 wiedergegeben. Der betreffende Glaswürfel wurde in der Horizontalen mittels eines aufgedrückten Piezoquarzes angeregt, so daß die Richtung des Spaltes, der durch den schwingenden Würfel auf der photographischen Platte abgebildet wurde, parallel zur Schallwellenfront verläuft. Aus der Aufnahme Fig. 6 erkennt man deutlich, daß außer den Beugungsbildern  $l_1$  und  $l_2$ , die von der Longitudinalwelle hervorgerufen werden und den Beugungsbildern  $t_1$ , die von der Transversalwelle erzeugt werden, noch weitere Beugungsbilder auftreten, die mit  $l_{t_1}$  bezeichnet sind und durch eine Mehrfachbeugung des in  $t_1$  abgebeugten Lichtes an der Longitudinalwelle hervorgebracht werden. Man kann natürlich auch umgekehrt schließen und in der Wirklichkeit wird dieser Fall gleichzeitig mitaufreten, daß die Linien  $l_{t_1}$  durch Mehrfachbeugung des Lichtes von  $t_1$  an der Transversalwelle bedingt sind.

Schließlich sind in Fig. 7 in Analogie zu der oben für Schallwellen in Flüssigkeiten mitgeteilten Fig. 5 entsprechende Beugungsfiguren für einen in allen Richtungen gleichmäßig mit Ultraschallwellen durchsetzten Glaskörper wiedergegeben. Es handelt sich dabei um ein sehr schweres Schott'sches Glas (SF 4), bei dem in erster Linie nur eine Lichtbeugung an den longitudinalen Wellen auftritt. Bei der Aufnahme a) wird das Licht des zentralen Strahles zunächst in einen konzentrischen Ring abgebeugt. Jeder abgebeugte Strahl erzeugt aber durch Mehrfachbeugung um sich

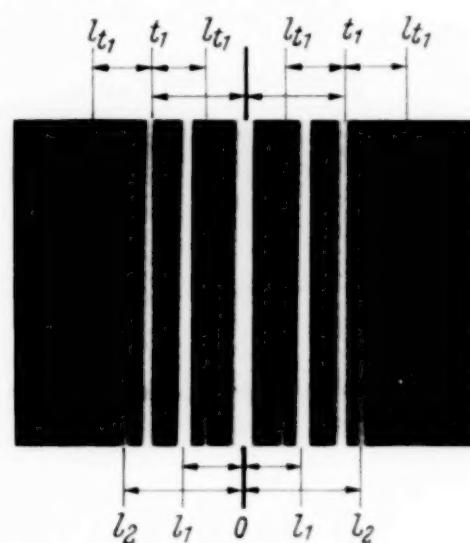


Fig. 6. Mehrfachbeugung des Lichtes an der longitudinalen und transversalen Schallwelle in Glas.

herum einen gleich großen Ring; die Umhüllende aller dieser Ringe ergibt wieder den Beugungsring zweiter Ordnung. Aus der Aufnahme *b*), die bei etwas niedrigerer Frequenz und mit längerer Belichtungszeit hergestellt wurde, erkennt man, daß auch das in den zweiten Ring abgebeugte Licht durch weitere Mehrfachbeugung allerdings mit entsprechend geringerer

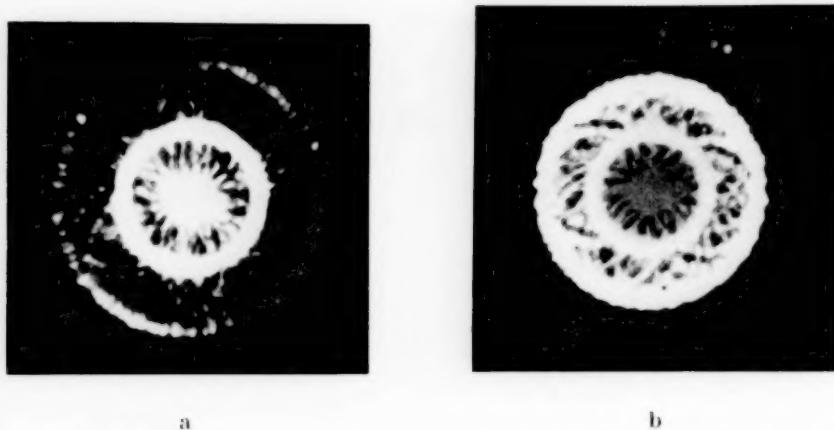


Fig. 7. Mehrfachbeugung des Lichtes an einem System longitudinaler Schallwellen in Glas (a kurze, b lange Belichtungszeit).

Intensität weitergebeugt wird, so daß man drei aneinandergrenzende, gleich breite Zonen erhält, die dicht mit einzelnen Lichtpunkten ausgefüllt sind.

*Breslau*, Physikalisches Institut der Universität, im November 1937.

#### *B. Theoretischer Teil, von E. Fues.*

**1. Lichtbeugung an mehreren Schallwellen in einer Flüssigkeit.** Raman und Nath haben<sup>1)</sup> die Beugungsvorgänge, die ein Lichtbündel beim Durchsetzen einer fortschreitenden oder stehenden Ultraschallwelle erleidet, in sehr einfacher Weise aus der Vorstellung abgeleitet, daß die Phasenebenen des einfallenden Lichtes infolge der verschiedenen optischen Weglängen seiner Strahlen *gewellt* aus dem Ultraschallfeld austreten. Ihre Rechnung vernachlässigt dabei die von Lucas und Biquard<sup>2)</sup> erstmalig untersuchte Krümmung der Lichtstrahlen sowie alle typischen *Lichtwelleneffekte*; sie ist deshalb nur insoweit richtig, als die Größe  $\delta n/n (L/\lambda^*)^2$  ( $\delta n$  die durch die Verdichtung in der Schallwelle hervorgerufene maximale Änderung des Brechungsindex  $n$  für die benutzte Lichtsorte,  $L$  die Breite

<sup>1)</sup> C. V. Raman u. N. S. Nagendra Nath, Proc. Ind. Acad. Sci. **2**, 406 u. 413, 1936, sowie **3**, 75, 1936. — <sup>2)</sup> R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. Rad. **3**, 464, 1932.

der durchsetzen, senkrecht zum Licht laufenden Ultraschallwelle mit Wellenlänge  $\lambda^*$ ) gegen 1 vernachlässigt werden kann. Wenn dies nicht mehr zutrifft, gibt die Raman'sche Theorie (wie übrigens jede Auffassung der Schallwelle als ebenes oder als Braggsches räumliches Beugungsgitter) wohl noch die Richtungen der Beugungsinterferenzen, bedarf aber bezüglich der Intensitätsverteilung eines Ersatzes, der im Entwurf von Brillouin<sup>1</sup>), auf Grund einer eingehenden und in mühsamer Rechenarbeit durchgeföhrten Theorie von Extermann und Wannier<sup>2</sup>) zuerst angegeben worden ist. Neuerdings hat David<sup>3</sup>) die Brillouinsche Rechnung etwas erweitert und die charakteristischen Unterschiede der Wellentheorie gegenüber jeder geometrisch-optischen Behandlungsweise hervorgehoben. Vor allem aber hat van Cittert<sup>4</sup>) gezeigt, daß das Ergebnis all dieser Theorien in sehr viel einfacherer und — wenn man den Grundgedanken der Brillouinschen Rechnung als bekannt voraussetzt — physikalisch durchsichtigerer Weise erhalten werden kann. Seine Rechnungsführung stellt geradezu die exakte Formulierung des Gedankens der Mehrfachbeugung dar. Es wäre nicht schwierig, die nachfolgenden Rechnungen in seinem Sinne zu erweitern und dadurch auf größere Schallfelddicke  $L$  bzw. größere Schallintensität anwendbar zu machen. Wir begnügen uns jedoch mit der Raman'schen Annäherung.

Man kann sich fragen, welche Beugungerscheinung entsteht, wenn das Licht gleichzeitig mehrere Ultraschallwellen verschiedener Richtung und Wellenlänge durchsetzt. Die gemeinsame Wirkung der Beugungen, die dann eintritt, ist keineswegs trivial, was man schon aus dem tiefgehenden Unterschied der Beugungerscheinungen einer fortschreitenden und einer stehenden (also zweier gegeneinander laufenden) Ultraschallwellen ersehen kann. Wir beantworten sie im folgenden in der Näherung der Raman-Nath'schen Theorie und in engem Anschluß an diese, vernachlässigen also wieder die Krümmung der Lichtstrahlen.

Wir bemerken im voraus, daß die auftretenden Interferenzrichtungen und die mit ihrer Entstehung verknüpften *Doppler-Effekte* (also die *Kohärenzfragen*) schon aus der einfachen Vorstellung hergeleitet werden können, es finde Mehrfachbeugung statt, dergestalt, daß etwa die in einer ersten Schicht des Schallfeldes an *einer* Schallwelle entstandenen Interferenz-

<sup>1)</sup> L. Brillouin, Act. sci. et industr. **59**, Paris 1933, Hermann u. Cie.

— <sup>2)</sup> R. Extermann u. G. Wannier, Helv. phys. acta **7**, 520, 1936. —

<sup>3)</sup> E. David, Phys. ZS. **38**, 587 u. 592, 1937. — <sup>4)</sup> P. H. van Cittert, Physica **4**, 590, 1937.

strahlen in einer zweiten Schicht an einer beliebigen anderen (oder derselben) nochmals gebrochen werden, in einer dritten Schicht zum dritten Male usf. Diese schon von Brillouin erwähnte Hilfsvorstellung müßte allerdings in der van Cittertschen Weise formuliert werden, um gleichzeitig zu einem Verständnis der Intensitätsverteilung zu führen.

Der Brechungsindex im Schallfeld, das sich von  $x = -L/2$  bis  $x = +L/2$  erstreckt, sei  $n = n_0 + \sum_q n_q \cos(\mathbf{k}_q \mathbf{r} - \omega_q t + \delta_q)$ . Die Primärlichtwelle  $u = u_0 e^{i(kx - \omega t)}$  mit Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k$  fällt von der negativen  $X$ -Richtung her mit ebenen Phasenflächen ins Schallfeld ein, verläßt dasselbe aber mit einer vielfach gewellten Phasenfläche, deren Gestalt nach Raman für die Beugungerscheinung entscheidend ist. Bezeichnen wir die nach Punkten der Austrittsfläche weisenden Ortsvektoren

mit  $\mathbf{r}_1 = \frac{L}{2} \mathbf{x} + \mathbf{r}'$ , so hat der bei  $\mathbf{r}_1$  austretende Strahl im Schallfeld die

optische Weglänge

$$A(\mathbf{r}') = \int_{-L/2}^{+L/2} n \, dx$$

(das Integral zu nehmen auf der zur  $X$ -Achse parallelen, im Abstand  $\mathbf{r}'$  liegenden Geraden von  $x = -L/2$  bis  $x = +L/2$ ) zurückgelegt und dadurch die Phasenänderung

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}') &= 2\pi A(\mathbf{r}')/\lambda \\ &= k n_0 L + k \sum_q n_q \int_{-L/2}^{+L/2} \cos(k_q x + \mathbf{k}_q \mathbf{r}' - \omega_q t + \delta_q) \, dx \\ &= k n_0 L + \sum_q \frac{n_q k \sin L k_q x / 2}{k_q x / 2} \cos(\mathbf{k}_q \mathbf{r}' - \omega_q t + \delta_q) \\ &= k n_0 L + \sum_q v_q \cos A_q \end{aligned} \quad (1)$$

erhalten. Die Feldgröße  $u$  der Lichtwelle besitzt also an der Austrittsfläche des Schallfeldes bis auf unwesentliche Phasenfaktoren den Zustand

$$u(\mathbf{r}_0 t) = u_0 e^{i \left[ \sum_q v_q \cos A_q(\mathbf{r}', t) - \omega t \right]}. \quad (2)$$

Nach I, S. 469 [vgl. Anmerkung 1), S. 6] können aber die Faktoren  $e^{i v_q \cos A_q}$  wie folgt umgewandelt werden:

$$e^{i v_q \cos A_q} = \sum_{v_q = -\infty}^{+\infty} i^{v_q} J_{v_q}(v_q) e^{i v_q A_q}.$$

Daher schreibt sich (2) auch

$$u(\mathbf{r}_0 t) = u_0 \sum_{v_1 = -\infty}^{+\infty} \dots \sum_{v_q = -\infty}^{+\infty} i^{\sum_q v_q} \prod_q J_{v_q}(v_q) e^{-\frac{i}{q} \sum_q v_q (\mathbf{k}_q \mathbf{r}' + \delta_q) - i[\omega + \sum_q v_q \omega_q] t}. \quad (3)$$

Hiermit folgt wie bei Raman-Nath aus dem Huygensschen Prinzip, daß Interferenzstrahlen entstehen, deren Ausbreitungsvektoren die zur Primär-(X)-Richtung transversalen Komponenten

$$\mathbf{t}_t^{(\dots r_q \dots)} = \sum_q r_q \mathbf{t}_{q,t} \quad (4)$$

besitzen, und daß der Strahl mit den Ordnungsnummern  $r_1 \dots r_q \dots$  die Frequenz

$$\omega^{(\dots r_q \dots)} = \omega + \sum_q r_q \omega_q \quad (5)$$

und die Amplitude

$$u^{(\dots r_q \dots)} = u_0 \prod_q J_{|r_q|}(r_q) \quad (6)$$

besitzt.

Das Auftreten beliebiger Linearkombinationen der Ordnungen  $r_q$  und das Produkt der Bessel-Funktionen in der Amplitude (6) zeigt, daß keineswegs bloß additive Überlagerung der Beugungerscheinungen der einzelnen Schallwellen eintritt, sondern die oben geschilderte „Mehrfachbeugung“ mit Intensität

$$u_0^2 \left| \prod_q J_{|r_q|}(r_q) \right|^2. \quad (7)$$

Ein besonderer Fall tritt offenbar ein, wenn die Ausbreitungsvektoren der Schallwellen so beschaffen sind, daß für irgendwelche ganzen Zahlen  $\mu_q$

$$\mathfrak{S} = \sum_q \mu_q \mathbf{t}_{q,t} = 0,$$

d. h. daß man aus Vielfachen der  $\mathbf{t}_{q,t}$  ein geschlossenes Polygon konstruieren kann. In diesem Falle fallen alle Strahlen mit

$$\mathbf{t}_t = \sum_q r_q \mathbf{t}_{q,t} + m \mathfrak{S} \quad (m \text{ beliebig ganzzahlig}) \quad (8)$$

zusammen in denselben Interferenzstrahl. Dabei addieren sich im allgemeinen im Zeitmittel ihre Intensitäten (der genaue Zeitverlauf der Intensität schwankt mehrfach periodisch mit den Schallperioden um diesen Mittelwert). Wenn aber außerdem einige der Schallfrequenzen kongruent oder wie es praktisch meist der Fall sein wird, gleich sind, so tritt eine Überlagerung der *Amplituden* und damit eine Änderung der mittleren Intensität ein, die sich im Einzelfalle leicht angeben läßt. Ferner werden dann einzelne räumlich getrennte Interferenzstrahlen miteinander interferenzfähig in dem Sinne, daß sich bei ihrer Wiedervereinigung ihre mittleren Intensitäten nicht einfach addieren.

Man erkennt leicht, daß der von Raman und Nath behandelte Fall der *stehenden* Schallwelle sich unter unsere Formeln einordnet. Man ver-

gleiche zu diesem Zweck etwa die Gleichungen in III, S. 81 mit (6), (7) der vorliegenden Arbeit. Es ist jedoch seither keine Mehrfachbeugung (das Wort immer in dem oben beschriebenen eingeschränkten Sinn verstanden) an *mehreren* gleichzeitig erregten Schallwellen ungleicher Wellenlänge betrachtet worden. Die von Herrn Bergmann im Teil *A* dieser Arbeit beschriebenen Interferenzen gemischter Ordnung belegen diesen Vorgang in eindrucksvoller Weise.

Ihr Zustandekommen in Flüssigkeiten erscheint durch die oben mitgeteilten Überlegungen im Prinzip geklärt: dagegen muß für schwingende *Festkörper* noch die in unserer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> und bei Mueller<sup>2)</sup> in Rechnung gestellte Abhängigkeit des Brechungsindex-Tensors vom Deformationstensor der Schallwelle in dem Ansatz für  $n$  berücksichtigt werden.

*2. Die Lichtbeugung an mehreren Schallwellen in einem Festkörper* ist ein wesentlich komplizierterer Vorgang. Das röhrt daher, daß jede Schallwelle mit der Ausschwingung

$$\mathfrak{S}_\varrho = \mathfrak{s}_\varrho \sin (\mathbf{k}_\varrho \mathbf{r} - \omega_\varrho t + \delta_\varrho) \quad (9)$$

ein Feld von Deformationen

$$(\sigma_\varrho)_{jl} = \frac{1}{2} (\mathfrak{s}_{\varrho j} \mathbf{k}_{\varrho l} + \mathfrak{s}_{\varrho l} \mathbf{k}_{\varrho j}) \cos (\mathbf{k}_\varrho \mathbf{r} - \omega_\varrho t + \delta_\varrho) \quad (10)$$

mit sich führt, das man durch eine Gesamtheit von Deformationsellipsoiden veranschaulichen kann. Für die einzelne Schallwelle ist deren Orientierung konstant im ganzen Schallfeld<sup>3)</sup>, wogegen die Achsenverhältnisse nach (10) periodisch wechseln. Durchdringen sich aber mehrere Schallwellen, so rufen sie eine Gesamtdeformation hervor:

$$\sigma_{jl} = \sum_\varrho (\sigma_\varrho)_{jl}, \quad (11)$$

die im allgemeinen nur dann noch konstante Orientierung der Deformationsellipsoide liefert, wenn alle beteiligten Wellen gleiche oder entgegengesetzte Ausbreitungs- und gleiche Schwingungsrichtung besitzen. Dies gilt z. B. schon nicht mehr in dem von Bergmann verwirklichten Fall gleichlaufender Longitudinal- und Transversalwellen. Besitzt aber auch nur *eine* Schallwelle andere Ausbreitungs- oder andere Schwingungsrichtung als die übrigen,

<sup>1)</sup> L. Bergmann u. E. Fues, Naturwiss. **24**, 492, 1936. — <sup>2)</sup> H. Mueller, Phys. Rev. **52**, 223, 1937. — <sup>3)</sup> Z. B. liegen die Achsen des Deformationsellipsoids bei einer reinen Longitudinalwelle in der Ausbreitungsrichtung und (da es ein Rotationsellipsoid ist) willkürlich senkrecht dazu; bei einer reinen Transversalwelle fallen zwei Achsen desselben in die Winkelhalbierenden zwischen Ausbreitungs- und Schwingungsrichtung usf.

so wird (von gewissen Ausnahmefällen abgesehen, welche die dritte Achsenrichtung der Ellipsoide berücksichtigen, oder wo die Abweichung der Ausbreitungsrichtung von derjenigen der Schwingungsrichtung gerade kompensiert wird) das Feld der Deformationsellipsoide einer variablen (räumlich und zeitlich mehrfach periodischen) Orientierung unterliegen.

Da aber die optischen „Indexellipsoide“ (deren ebene Schmitte senkrecht zur Richtung der Lichtfortpflanzung für diese maßgebend ist) durch den Tensor der elasto-optischen Konstanten mit  $\sigma$  verbunden sind<sup>1)</sup>, so gilt dasselbe oszillierende Verhalten auch für deren Orientierung. Das bedeutet, daß mit dem Schallfeld ein Feld variablen Doppelbrechungsvermögens verbunden ist, bei welchem nicht bloß die Beträge der Hauptbrechungsindizes, sondern auch die Hauptschwingungsrichtungen von Ort zu Ort und von einem Augenblick zum nächsten wechseln. Es ergibt sich daraus eine Art diffuser Strahlaufspaltung, wie wenn der Strahl eine Folge von sehr vielen verschiedenen orientierten und wackelnden Kalkspatplatten passieren müßte.

Diese Erscheinung vereinfacht sich in zwei Fällen soweit, daß sie einer nicht zu umfangreichen Rechnung zugänglich ist.

Erstens, wenn das natürliche Doppelbrechungsvermögen des un-deformierten Mediums so groß ist, daß die von den Schallwellen verursachte Deformation nur kleine zusätzliche Änderungen desselben hervorruft. Sie bestehen nämlich einerseits in kleinen Schwankungen der Achsenverhältnisse des Indexellipsoids, andererseits in kleinen Rotationen desselben. Von den letzteren kann in erster Näherung abgesehen werden, falls sie nicht durch besondere Umstände (z. B. Lichtausbreitung in Richtung der optischen Achsen) eine ausnahmsweise Bedeutung erlangen<sup>2)</sup>. In den meisten Fällen können also die Hauptschwingungsrichtungen des Lichtes im Kristall als näherungsweise konstant angesehen werden, was ebenso wie in dem vorhin erwähnten Fall gleichgerichteter Schallwellen eine Rechnung nach dem Muster des Abschnitts 1, nur für jede Hauptschwingungsrichtung einzeln, durchzuführen erlaubt. Der Kristall bietet also in dieser Hinsicht

<sup>1)</sup> Man vergleiche zum folgenden die in Fußnote 2, S. 10 erwähnte Arbeit von H. Mueller, in der die optische Wirkung *einer* Schallwelle in einem Festkörper ausführlich diskutiert ist. — <sup>2)</sup> Man begeht nämlich nur einen kleinen Fehler, wenn man die Lichtamplituden statt nach den Hauptschwingungsrichtungen nach etwas von ihnen abweichenden Richtungen zerlegt und nachher aus ihnen rücktransformiert. Ebenso wird der Fehler der durch Konstruktion der Hauptbrechungsindizes am Indexellipsoid mit etwas verkehrten Achsen entsteht, sogar von höherer Ordnung klein.

einfachere Verhältnisse dar als ein ursprünglich isotropes Medium, bei welchem solche festen Hauptschwingungsrichtungen nicht angenommen werden dürfen.

Der zweite übersehbare Fall liegt vor, wenn im isotropen Medium sämtliche Schallwellen senkrecht zum Lichtstrahl verlaufen. Unter dieser Voraussetzung kann sich zwar das Doppelbrechungsvermögen von Strahl zu Strahl ändern, aber es ist wenigstens längs eines Strahles räumlich (und für die Dauer eines Lichtimpulses zeitlich) konstant. Die Zerlegung der Lichtschwingung nach Hauptschwingungsrichtungen mit einheitlichem Brechungsindex muß hier aber für jeden Strahl anders vorgenommen werden. Der Zustand der Lichterregung an der Austrittsfläche aus dem Schallfeld weist deshalb nicht nur eine Wellung der Phasenflächen, sondern auch der Amplitudenrichtungen auf. Dieser Umstand führt beträchtlich über die Ramanischen Ergebnisse hinaus. Die Rechnung sei für den Fall einer longitudinalen und gleichgerichteten transversalen Schallwelle skizziert, ein genauer Vergleich mit Fig. 6 ist allerdings nicht möglich aus einem Grunde, auf den unten eingegangen wird.

Eine longitudinale Schallwelle

$$\mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_{1z} = s_1 \sin(k_1 z - \omega_1 t + \delta_1)$$

und eine „aktive“ (d. h. eine zur Lichtausbreitung senkrecht schwingende) Transversalwelle

$$\mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S}_{2y} = s_2 \sin(k_2 z - \omega_2 t + \delta_2)$$

seien gleichzeitig erregt. Benutzt man die Abkürzungen

$$\alpha_i = s_i k_i \cos(k_i z - \omega_i t + \delta_i) = \alpha_i(z, t),$$

so ergibt sich aus beiden nach (10) die Deformation

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2/2 \\ 0 & \alpha_2/2 & \alpha_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1/3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1/3 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1/3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\alpha_1/3 & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha_1/3 & \alpha_2/2 \\ 0 & \alpha_2/2 & +2\alpha_1/3 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

Führt man durch

$$\left. \begin{aligned} y &= y' \cos \varphi - z' \sin \varphi, \\ z &= y' \sin \varphi + z' \cos \varphi \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

neue  $Y'Z'$ -Achsen ein (die gegen  $YZ$  um die  $X$ -Achse durch den Winkel

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arc tg}(\alpha_2 / -\alpha_1) = \varphi(z, t) \quad (14)$$

gedreht sind, so nimmt auch der zweite, raumgetreue Anteil des Deformations-tensors Diagonalform an, nämlich

$$\sigma = \frac{\alpha_1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\alpha_1/3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1/6 + 1/\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1/6 - 1/\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}/2 \end{pmatrix} = \sigma' + \sigma'', \quad (15)$$

Das in der  $X$ -Richtung fortschreitende Licht findet daher den Brechungsindex an der Stelle  $z$  zur Zeit  $t$  verändert vor, und zwar für elektrische Schwingungen parallel zur  $Y'$  bzw.  $Z'$ -Achse:

$$n = n_0 + a\alpha_1/3 + b(\alpha_1/6 \pm \sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}/2) \quad (16)$$

( $a$  und  $b$  sind gewisse optisch-elastische Konstanten). Die Ausdrücke (16) ergeben nach (1) die Phasenänderung, welche die in  $Y'$ - bzw.  $Z'$ -Richtung polarisierten Lichtstrahlen an der Stelle  $z$  zur Zeit  $t$  erleiden. Da jedoch die Richtung des  $Y'Z'$ -Systems von Strahl zu Strahl wechselt, ist es am zweckmäßigsten, daß man die Lichterregung an der Austrittsfläche auf einheitliche  $Y$ - $Z$ -Achsen zurücktransformiert. Man erhält nach (1) und (16) unter Berücksichtigung von (13):

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_y &= \mathfrak{E}_{y'} \cos \varphi(z, t) e^{i[\omega_{y'} - \omega t]} - \mathfrak{E}_{z'} \sin \varphi(z, t) e^{i[\omega_{z'} - \omega t]}, \\ \mathfrak{E}_z &= \mathfrak{E}_{y'} \sin \varphi(z, t) e^{i[\omega_{y'} - \omega t]} + \mathfrak{E}_{z'} \cos \varphi(z, t) e^{i[\omega_{z'} - \omega t]} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und erkennt die oben vorausgesagte Amplitudenwellung infolge der Faktoren  $\cos \varphi(z, t)$  bzw.  $\sin \varphi(z, t)$ .

Die Ausdrücke (17) sind schon reichlich kompliziert. Es lohnt sich kaum, sie näher zu untersuchen, weil sie in experimentell schwer kontrollierbarer Weise noch komplizierter werden durch die Mitwirkung der in  $X$ -Richtung schwingenden Transversalwelle

$$\mathfrak{S}_3 = \mathfrak{S}_{3x} = s_3 \sin(k_3 z - \omega_3 t + \delta_3). \quad (18)$$

Diese nimmt nämlich, wie man sich an ihrem zu (12) hinzutretenden Deformationsbeitrag

$$(\sigma_3) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_3/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ \alpha_3/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

überzeugt. Einfluß auf den Lichtdurchgang durchs Schallfeld, wenn sie mit den Wellen 1 und 2 *gleichzeitig* vorhanden ist. Das gilt, obwohl sie, wenn allein vorhanden, „inaktiv“ ist! (Das letztere kann man leicht einsehen, wenn man sich klar macht, daß die mit (19) gleichorientierten Indexellipsoide die  $X$ -Achse zur optischen Achse haben.) Bei der Überlagerung von  $\sigma_3$  mit  $\sigma_1 + \sigma_2$  wird nämlich eine dreifach-periodisch wechselnde Orientierung der Indexellipsoide erzwungen, die sich in einer entsprechenden Amplituden- und Phasenwellung der Lichtwelle auswirkt.

# Zur dynamischen Theorie der Raumgitterbeugung. I.\*)

Von **E. Fues** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1938.)

Die dynamische Theorie der Raumgitterbeugung, wie sie in verschiedenen Formen von Darwin, Ewald, Lohr, v. Laue und Bethe entwickelt worden ist, wird als folgerichtige „nullte“ Näherung zur Auflösung einer dreidimensionalen Hillschen Differentialgleichung abgeleitet. Es werden einige, das Randproblem von  $n$  Strahlen betreffende Folgerungen daraus gezogen.

## 1. Vorbemerkung.

Die Theorie der Wellenfelder in Gittern hat im letzten Jahrzehnt zweimal bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Das erste Mal im Zusammenhang mit der wellenmechanischen Elektronentheorie der Metalle, bei welcher Gelegenheit die Frequenzbänder gefunden wurden, innerhalb deren allein homogene Wellensysteme im Gitter existenzfähig sind. Diese Bänder sind getrennt durch Frequenzlücken, d. h. solche Bereiche der Schwingungszahl, die nur mit inhomogenen, räumlich exponentiell abklingenden Wellen verbunden werden können. Der zweite wesentliche Fortschritt ergab sich jüngst bei der eingehenden Betrachtung von Lichtwellen in Ultraschallfeldern, wobei die mathematischen Methoden zur Integration der Mathieuschen und der Hillschen Differentialgleichung zum Gemeinschaftsbesitz vieler Physiker geworden sind. Es scheint dem Verfasser, daß diese Erkenntnisse nicht ohne Rückwirkung auf die alten Theorien der Raumgitterbeugung bleiben sollten, wie sie für die Beugung von Röntgenstrahlen von Darwin<sup>1)</sup>, Ewald<sup>2)</sup>, Lohr<sup>3)</sup>, v. Laue<sup>4)</sup> und für Elektronenstrahlen von Bethe<sup>5)</sup> entwickelt worden sind. Es werden deshalb hier Gedankengänge näher ausgeführt, die in der Idee wohl schon von L. Brillouin geäußert und in einer interessanten Arbeit von P. M. Morse<sup>6)</sup> benutzt sind, und die versuchen, die neueren Methoden für die Erklärung von Beugungsversuchen nutzbar zu machen. Inwieweit diese Methoden allerdings geeignet sind, die noch schwebenden Fragen der Beugungstheorie<sup>7)</sup>

\*) Vorgetragen in der Festsetzung der Schlesischen Gesellschaft für vaterländ. Cultur zu Ehren des 60. Geburtstages von Prof. Dr. Cl. Schaefer am 24. März 1938.

<sup>1)</sup> C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 und 675, 1914. — <sup>2)</sup> P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik, I u. II, Ann. d. Phys. **49**, 1, 117, 1916; III, ebenda **54**, 519, 1917; IV, ZS. f. Krist. (A) **97**, 1, 1937. — <sup>3)</sup> E. Lohr, Wiener Ber. **133**, 517, 1924. — <sup>4)</sup> M. v. Laue, Ergebni. d. exakt. Naturw. **10**, 133, 1931. — <sup>5)</sup> H. A. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928. — <sup>6)</sup> P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1322, 1930. — <sup>7)</sup> P. P. Ewald, a. a. O., Teil IV, Einleitung.

voranzutreiben, muß abgewartet werden. Der Verfasser hofft aber, daß auch in dieser Richtung einiger Nutzen erwartet werden darf.

Die Raumgitterbeugung wird im folgenden in einer mathematisch-formalen Weise so entwickelt, wie es sich zwanglos aus dem bekannten Verfahren der Störungsrechnung ergibt. Wendet man diese nämlich auf die näherungsweise Auflösung einer dreidimensionalen Hillschen Differentialgleichung unter Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen an, so entsteht als „nullte Näherungslösung“ die sogenannte dynamische Theorie. Wie es in dieser Theorie üblich ist, teilt sich die Betrachtung auf in das „Binnenproblem“ der Lösungen im unendlichen Kristall und das „Randproblem“ ihres Oberflächenanschlusses an ein Außenfeld. Die Erörterung verläuft also weitgehend parallel zu den bekannten Entwicklungen von Ewald u. a., ohne jedoch im einzelnen seine Schlußweise zu benutzen. Vielmehr ist gerade versucht, die typischen Fälle der Pendellösung und der Totalreflexion in anderer Darstellung zu gewinnen. Um die wesentlichen Erscheinungen in einfachster Form hervortreten zu lassen, ist darauf verzichtet, die Ausbreitung von Vektorwellen zu untersuchen; im folgenden wird stets von einer skalaren Amplitude  $u$  die Rede sein. Die Anwendung auf Röntgen- oder Lichtbeugung bedarf daher einer geringen Erweiterung.

## 2. Homogene Wellenfelder im Gitter (Binnenproblem).

Für die Amplitude  $U = ue^{-i\omega t}$  einer zeitlich rein periodischen Schwingung gelte im inhomogenen Mittel die Wellengleichung

$$\Delta u + k_0^2 u + S(\mathbf{r}) u = 0. \quad (1)$$

Dabei sei  $k_0 = \omega/c_0$ ;  $c_0$  die Phasengeschwindigkeit der Wellen mit Kreisfrequenz  $\omega$  im Vakuum;  $S(\mathbf{r})$  das (noch von  $\omega$  abhängige, für durchlässige Medien reelle) Streuvermögen des Mittels, von dem angenommen werde, daß es raumgitterartig um einen (Zell-) Mittelwert  $\bar{S}$  schwanke, doch so, daß die relativen Schwankungen von der Größenordnung  $\varkappa \ll 1$  seien. Das Streuvermögen kann also geschrieben werden:

$$S(\mathbf{r}) = \bar{S} + \varkappa \tilde{S}(\mathbf{r}) = \bar{S} + \varkappa \sum'_{\mathbf{g}} S_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}, \quad (2)$$

und  $k_0^2$  kann mit  $\bar{S}$  zusammengefaßt werden zu

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} + \bar{S}(\omega) = k_0^2 + \bar{S} = \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3)$$

Wenn der letzte Ausdruck (2) die dreifach-periodischen Schwankungen des Streuvermögens in einem Raumgitter der Zellkanten  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) darstellen soll, so muß die  $\sum'$  als Summe über alle Gittervektoren  $\mathbf{g} = \sum_i g_i \mathbf{a}_i$

des  $2\pi$ -fach linearvergrößerten „reziproken Gitters“ (mit Ausnahme von  $\mathbf{g} = 0$ ) verstanden werden; also des Gitters, welches aus Zellen der Kantenvektoren

$$b_i = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_k \mathbf{a}_l]}{(\mathbf{a}_i [\mathbf{a}_k \mathbf{a}_l])} \quad (4)$$

(und  $ikl$  cyclisch vertauscht) aufgebaut ist. Man kommt auf diese Weise zu der dreidimensionalen Hillschen Differentialgleichung:

$$\Delta u + k^2 u + \varkappa \left( \sum_{\mathbf{g}}' S_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \right) u = 0. \quad (5)$$

Unter der oben gemachten Annahme  $\varkappa \ll 1$  ist es offenbar möglich, dieselbe durch Entwicklung der Eigenfunktionen und Eigenwerte nach Potenzen von  $\varkappa$  zu lösen. Wir setzen daher an:

$$u = u_0 + \varkappa u_1 + \varkappa^2 u_2 + \dots \quad (6)$$

Man erkennt, daß es in vielen Fällen Lösungen geben muß, die sich stetig an die ebenen Wellen des homogenen Mediums mittlerer Beschaffenheit

$$u_0 = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} (\mathbf{t}^2 = k^2) \quad (7)$$

anschließen. Der nächste Näherungsschritt liefert nämlich

$$u = u_0 + \varkappa u_1 = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} \left( 1 + \varkappa \sum \frac{S_{\mathbf{g}}}{k^2 - (\mathbf{t} + \mathbf{g})^2} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \right) \quad (8)$$

noch zum selben Eigenwert  $k^2 = \mathbf{t}^2$ , und man kann allgemein aus (5) oder gruppentheoretisch einsehen, daß auch in beliebiger Näherung die Eigenfunktionen die Eigenschaft

$$u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{t}\mathbf{r}} v_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

behalten, d. h. daß sie im Rhythmus des Gitters periodisch modulierte ebene Wellen darstellen, mit einem Modulationsfaktor, der sich für  $\varkappa \rightarrow 0$  auf 1 reduziert. (Der zugehörige Eigenwert  $k^2$  erfährt allerdings gegenüber seinem nullten und ersten Näherungswert  $\mathbf{t}^2$  in höheren Näherungen eine Korrektur.) Die Lösung (9) spielt offenbar im Gitter weitgehend dieselbe Rolle wie die ebene Welle (7) im homogenen Medium. Es ist deshalb berechtigt, sie durch den Index  $\mathbf{t}$  zu kennzeichnen und von ihr als der „Gitterwelle mit Ausbreitung  $\mathbf{t}$ “ zu sprechen, obwohl es sich strenggenommen nicht um *eine* ebene Welle, sondern, wie (8) zeigt, um ein aus unendlich vielen Partialwellen zusammengesetztes „elementares Wellenfeld“ handelt, in dem nur die Welle (7) durch ihre ganz überwiegende Amplitude hervorsteht.

Es ist von der Elektronentheorie der Metalle her bekannt, daß diese Eigenschaft der Lösung (8) verloren geht, wenn  $\mathbf{t}$  gewissen Stellen des  $\mathbf{t}$ -Raumes nahekommt. Sei nämlich  $\mathbf{h}$  ein beliebiger Gittervektor des vorhin erwähnten  $2\pi$ -fach linearvergrößerten reziproken Gitters, so gilt (8) nur, wenn sich die Spitze von  $\mathbf{t}$  nicht einer der Flächen

$$2(\mathbf{t}\mathbf{h}) + \mathbf{h}^2 = 0 \quad (10)$$

bis auf Abstände nähert, die von der Größenordnung  $zk$  sind. Diese Sperrflächen ergeben in ihrer Gesamtheit jene aus der Metalltheorie wohlbekannte sternförmige Zellteilung des  $\mathbf{k}$ -Raumes, die von L. Brillouin gefunden<sup>1)</sup> und in Fig. 1 (zweidimensional) angedeutet ist. Sie hängt, wie sogleich nochmals abgeleitet werden soll, aufs engste mit der Existenz der Frequenzbänder zusammen.

Wenn nämlich  $\mathbf{k}$  sich einer Sperrfläche bis auf einen Abstand  $z |\mathbf{k}|$  nähert, so gilt

$$(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2 = \mathbf{k}^2 + 2(\mathbf{k}\mathbf{h}) + \mathbf{h}^2 = k^2[1 + O(z)], \quad (11)$$

d. h.  $(\mathbf{k} + \mathbf{h})^2$  unterscheidet sich von  $\mathbf{k}^2$  nur um Beträge der relativen Größenordnung  $z$ . Dann sind aber die Lösungen der „ungestörten“ Differentialgleichung  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  und  $e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{h})\mathbf{r}}$  „fast entartet“ (d. h. sie gehören zu benachbarten Eigenwerten). Andererseits erkennt man aus (8) bzw. aus der Differentialgleichung (5) für  $\mathbf{g} = \mathbf{h}$ , daß diese beiden Wellen durch die Störung wirklich miteinander verkoppelt werden (während unendlich viele andere, auch benachbarte ebene Wellen, als von der Kopplung nicht betroffen, außer Betracht bleiben können). Man weiß (z. B. aus zahlreichen Beispielen der quantenmechanischen Störungsrechnung), daß sich die Lösung der vollständigen Differentialgleichung in solchem Falle stetig nicht an eine einzelne ebene Welle, sondern an eine Linearkombination der ungestörten, miteinander (fast oder völlig) entarteten Lösungen anschließt, die sich im Laufe der Störungsrechnung zwangsläufig ergibt.

Da sich die Sperrflächen des  $\mathbf{k}$ -Raumes in mannigfaltiger Weise gegenseitig durchdringen (vgl. Fig. 1), so kann  $\mathbf{k}$  sehr wohl gleichzeitig mehreren Sperrflächen nahekommen. Welche das sind, kann durch die bekannte Konstruktion mit der Ausbreitungskugel (des Halbmessers  $k$ ) ermittelt werden, die in Fig. 2 wiederholt ist: Man hat alle diejenigen Gittervektoren  $\mathbf{h}$  zu berücksichtigen, welche zu Gitterpunkten hinführen, die in Abständen  $\sim zk$  von der Ausbreitungskugel entfernt sind.

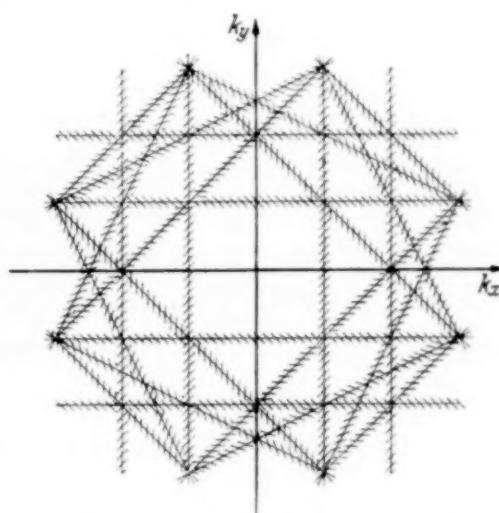


Fig. 1. Sperrgebiete der  $k$ -Ebene.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. L. Brillouin, Die Quantenstatistik und ihre Anwendung, Berlin, Jul. Springer, 1931.

Wir nehmen an, daß  $(n - 1)$  verschiedene Vektoren  $\mathbf{b}$  in Frage kommen, die aus  $\mathbf{t}$  noch  $(n - 1)$  andere Ausbreitungsvektoren  $(\mathbf{t} + \mathbf{b})$  erzeugen. Ausgangspunkt der Störungsrechnung muß in diesem Fall eine Linear-kombination von  $n$  ebenen Wellen sein, die wir (mit Einschluß von  $\mathbf{t}$  als  $\mathbf{t}_1$ ) durch angehängte Nummern unterscheiden:

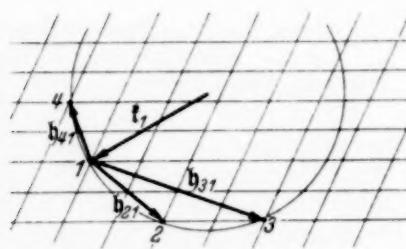


Fig. 2. Auswahl der verkoppelten Wellen mit Hilfe der Ausbreitungskugel.

in welche wir den zunächst noch unbestimmten Eigenwert  $k^2$  aufgenommen haben, der sich wie gewöhnlich aus der Störungsrechnung in erster Näherung bestimmt, wenn gleichzeitig die Eigenfunktion in nullter Näherung festgelegt wird. Auch  $k^2$  wird sich von den verschiedenen  $\mathbf{t}_j^2$  nur um Beträge der Ordnung  $\mathbf{z}k^2$  unterscheiden, so daß die im folgenden vorkommenden Ausdrücke  $(k^2 - \mathbf{t}_j^2)/\mathbf{z}$  die Größenordnung  $k^2$  besitzen. Für die Lösung erster Näherung gilt nun

$$\Delta u_0 + k^2 u_0 + \mathbf{z} \{ \Delta u_1 + k^2 u_1 + \tilde{S}(\mathbf{r}) u_0 \} = 0 + O(\mathbf{z}^2), \quad (14)$$

was wegen (13) auf

$$\Delta u_1 + k^2 u_1 = \sum_j \mathbf{a}_j \left\{ \frac{\mathbf{t}_j^2 - k^2}{\mathbf{z}} - \sum_g' S_g e^{i \mathbf{t}_j \mathbf{r}} \right\} e^{i \mathbf{t}_j \mathbf{r}} \quad (15)$$

führt. Wenn  $u_1$  die Partialwellen nullter Näherung  $e^{i \mathbf{t}_j \mathbf{r}}$  nicht mit Amplituden der Ordnung  $\mathbf{z}^{-1}$  enthalten soll (was das ganze Näherungsverfahren stören würde), so muß man verlangen, daß diese Wellen in der rechten Seite von (15) höchstens mit Amplituden  $\sim \mathbf{z}$  vorkommen. Wir verlangen, da uns an einer Fortsetzung des Näherungsverfahrens nichts gelegen ist, daß sie rundweg verschwinden. Daß also, wenn man  $\mathbf{t}_j - \mathbf{t}_l = \mathbf{b}_{jl}$  schreibt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{k^2 - \mathbf{t}_1^2}{\mathbf{z}} a_1 + S_{\mathbf{b}_{12}} a_2 + S_{\mathbf{b}_{13}} a_3 + \cdots + S_{\mathbf{b}_{1n}} a_n &= 0, \\ S_{\mathbf{b}_{21}} a_1 + \frac{k^2 - \mathbf{t}_2^2}{\mathbf{z}} a_2 + S_{\mathbf{b}_{23}} a_3 + \cdots + S_{\mathbf{b}_{2n}} a_n &= 0, \\ \cdots & \\ S_{\mathbf{b}_{n1}} a_1 + S_{\mathbf{b}_{n2}} a_2 + S_{\mathbf{b}_{n3}} a_3 + \cdots + \frac{k^2 - \mathbf{t}_n^2}{\mathbf{z}} a_n &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Aus diesem Gleichungssystem bestimmen sich die Linearkombinationen  $a_1 : a_2 : \dots : a_n$  bis auf eine willkürliche Gesamtamplitude, jedoch nur dann, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} \frac{k^2 - \mathbf{f}_1^2}{z} & S_{\mathbf{b}_{12}} & S_{\mathbf{b}_{13}} & \dots & S_{\mathbf{b}_{1n}} \\ S_{\mathbf{b}_{21}} & \frac{k^2 - \mathbf{f}_2^2}{z} & S_{\mathbf{b}_{23}} & \dots & S_{\mathbf{b}_{2n}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{\mathbf{b}_{n1}} & S_{\mathbf{b}_{n2}} & S_{\mathbf{b}_{n3}} & \dots & \frac{k^2 - \mathbf{f}_n^2}{z} \end{vmatrix} = 0. \quad (17)$$

Gleichung (17) gestattet verschiedenartige Deutungen. Da wir davon ausgegangen waren, eine Lösung im stetigen Anschluß an das Wellenbündel (12) zu suchen, also die Ausbreitungsvektoren  $\mathbf{f}_j$  und ihre Differenzen  $\mathbf{b}_{j1}$  als bekannt ansehen, bedeutet sie hier eine Gleichung  $n$ -ten Grades zur Bestimmung von  $k^2$ , d. h. vermöge (3) zur Bestimmung von  $\omega$ . (Eigentlich ergeben sich  $n$  Werte von  $\omega^2$ , doch kommen nur die  $\omega > 0$  in Betracht.) Es ergeben sich also  $n$  verschiedene Frequenzen, und  $n$  verschiedene, aber je einer Frequenz zugeordnete Amplitudenverhältnisse  $a_1 : a_2 : \dots : a_n$ . Daher existieren schon in nullter Näherung  $n$  *endliche elementare Wellenfelder aus den in Anschluß an Fig. 2 herausgegriffenen „starken“ Strahlen*, die in *erster* Näherung nach (15) durch Hinzutreten von unendlich vielen schwachen Strahlen zu unendlichen Wellenfeldern ergänzt werden. Offenbar wäre es sinnlos, diese Lösungen noch durch einen Index  $\mathbf{f}_j$  zu kennzeichnen, denn sie haben mit einer *einzelnen* ebenen Welle nicht die geringste Ähnlichkeit mehr, sondern erinnern lediglich an gewisse *Wellenbündel* des homogenen Mediums. Wir werden sie deshalb im folgenden als „Gitterwellenbündel“ bezeichnen. Es sind die „Bündel starker Strahlen“ der dynamischen Theorie!

Es ist zweckmäßig, die gewonnenen Lösungen einer Übersicht im  $\mathbf{f}_j$ -Raum einzuordnen und des leichteren Verständnisses wegen mit den bekannten Verhältnissen der Mathieu-Funktionen zu vergleichen. Wenn der  $\mathbf{f}_j$ -Raum eindimensional ist ( $\mathbf{f}_j$ -Achse der Fig. 3), so ist für alle  $\mathbf{f}_j$  außerhalb der Sperrgebiete der Eigenwert erster Näherung  $k^2 = \mathbf{f}_j^2$ . Die Sperrgebiete liegen in der Nachbarschaft der Punkte  $k_j = nb/2$  ( $b = 2\pi/a$  ist die „Zelle“ des eindimensionalen  $2\pi$ -fachen reziproken Gitters), dasjenige bei  $k_j = b$  ist in der Figur schraffiert. Man erkennt, wie in den Sperrgebieten sich die Eigenwerte zweier ungestörter Lösungen annähern, so daß diese fast entarten und nur noch als Linearkombinationen eine Annäherung an die wirklichen

Lösungen darstellen. Auf solche Wellenbündel beziehen sich die von der Parabel  $(k^2) = k_j^2$  abweichenden Eigenwerte  $k^2$  (das wird nicht immer genügend betont!), deren „Bänder“ und „Lücken“ auf der  $(k^2)$ -Achse deutlich erkennbar sind. Hiernach wird es nicht schwer fallen, einen

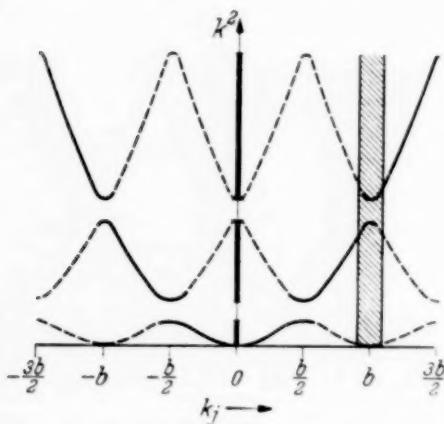


Fig. 3. Entartung und Kombination von Wellen im linearen Gitter.

auftreten. Die Verhältnisse werden qualitativ wie in Fig. 3, sobald man sich auf einen eindimensionalen Schnitt dieses  $\mathbf{k}_j$ -Raumes beschränkt, wie wir das in Abschnitt 3 tun müssen.

### 3. Das Randproblem. Inhomogene Wellenfelder in Gitter.

Wir fragen jetzt nach der Fortsetzung einer aus dem Außenraum ( $z < 0$ ) mit der Eigenschaft

$$\Delta u + k_0^2 u = 0$$

auf die Berandung  $z = 0$  des „halben Kristalls“ ( $z > 0$ ) einfallenden Welle

$$u = u_{\text{einf}} \cdot e^{i \mathbf{k}_0 \mathbf{r}}.$$

Die Randbedingung legen wir im Interesse beliebiger Anwendbarkeit unserer Formeln *nicht* fest, sondern begnügen uns mit dem allgemein brauchbaren Ansatz, daß zu jedem durch Einfallsebene (Zeichenebene der Fig. 4) Einfallswinkel  $\alpha$  und -Frequenz  $\omega$  gegebenen Primärstrahl ein für  $z = +0$  geltender Schwingungszustand innerhalb der Kristalloberfläche (Ortsvektoren  $\mathbf{r}'$ )

$$u_{\text{Rand}} = u_{\text{einf}} \cdot E(\alpha, \omega) e^{i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}' - \omega t)} = u_{\text{einf}} \cdot E \cdot e^{i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}' - \omega t)} \quad (18)$$

zustande kommt, der für  $z = -0$  durch die Amplitude eines reflektierten Strahles  $u_{\text{refl}} = u_{\text{einf}} \cdot R(\alpha, \omega)$  (oder mehrerer solcher) ergänzt werden muß. Wir verzichten also auf die nähere Untersuchung des Grenzübergangs.

Das uns interessierende Problem ist vielmehr die Frage: durch welches Wellensystem wird im Kristallinnern die unter die Oberfläche eingedrungene

Amplitude  $u_{\text{Rand}}$  fortgesetzt? In Betracht kommen nur Wellensysteme, deren ins Kristallinnere fortschreitende Teilnehmer sich für  $z = +0$  auf den Ausdruck (18) reduzieren. [Allerdings können sie mit Wellen verkoppelt sein, die an der betrachteten Grenzfläche aus dem Kristall rückwärts austreten. Durch solche Partialwellen kann der Zustand (18) erweitert werden, weil sie auch im Außenraum  $z < 0$  neue, eben die austretenden Strahlen hervorrufen.]

Wir überlegen, wie weit sich die Randforderung durch die im Abschnitt 2 besprochenen Gitterwellen und Gitterwellenbündel erfüllen lässt. Jedenfalls muß der auffallende Strahl im Kristall durch einen „starken“ Strahl seine unmittelbare Fortsetzung finden, und zwar — wie in allen Wellenübergangsbetrachtungen — durch einen Strahl mit gleicher Tangentialkomponente  $\mathbf{t}_t$  des Ausbreitungsvektors. Das führt zu der in Fig. 4 angedeuteten Konstruktion des Ausbreitungsvektors  $\mathbf{t}$  im Innern: Das Lot auf der Kristalloberfläche in der Spitze von  $\mathbf{t}_t$  schneidet die Kugel um 0 mit dem durch Gleichung (3) bestimmten Halbmesser  $K$  in der Spitze von  $\mathbf{t}$ . Dringt der so gefundene Ausbreitungsvektor  $\mathbf{t}$  nicht in ein Sperrgebiet des  $\mathbf{t}$ -Raumes ein, so gibt es (in nullter Näherung) eine und nur diese eine Gitterwelle  $u^t$ , welche die einfallende Welle im Kristallinnern fortsetzt. Der Vorgang ist ganz ähnlich dem an der Grenzfläche eines homogenen Mediums stattfindenden, Abweichungen finden sich erst in nächster Näherung.

Fällt der in Fig. 4 gefundene Ausbreitungsvektor  $\mathbf{t}$  dagegen in einen Sperrbereich des  $\mathbf{t}$ -Raumes, so ist eine Fortsetzung des Randzustandes ins Innere offenbar nur mit Gitterwellenbündeln aus  $n$  Strahlen möglich, und zwar werden deren gerade alle  $n$  Bündel benötigt. Das ist leicht einzusehen im „reinen Laue-Fall“, in welchem sämtliche starken Strahlen ins Kristallinnere hineinweisen. Die  $n$  Bündel, deren Bestimmung sogleich angegeben werden soll, müssen nämlich so überlagert werden, daß für  $z = +0$  alle Wellen mit Ausnahme der ersten (der direkten Fortsetzung des einfallenden Strahls) verschwindende Amplituden (genauer gesagt, Amplituden von höchstens der Größenordnung  $z$ ) haben. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse im „reinen Bragg-Fall“ (alle Strahlen außer dem ersten treten wieder aus der Grenzfläche  $z = 0$  aus), oder in „gemischten“ Fällen. Unter solchen Voraussetzungen müssen noch die Randbedingungen anderer Grenz-

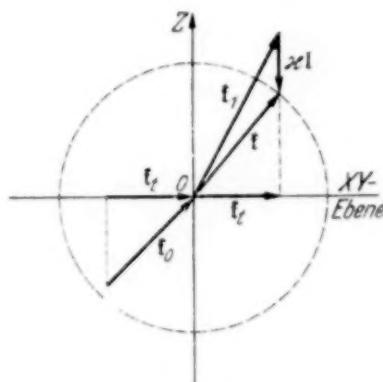


Fig. 4. Konstruktion des eingedrungenen Strahls.

flächen in Betracht gezogen werden, z. B. die zweite Grenzfläche einer Kristallplatte usf. Wir gehen darauf nicht ein, sondern bemerken, daß in jedem Fall alle  $n$  Gitterwellenbündel überlagert werden müssen, wozu gegebenenfalls noch neue, durch innere Reflexionen erzeugte Wellensysteme zu treten haben. Die Überlagerung der  $n$  nur wenig verschiedenen Wellenbündel erzeugt aber im Kristallinnern jenes Interferenzsystem, welches die natürliche Verallgemeinerung der Ewaldschen „Pendellösung“ darstellt.

In einem Gitterwellenbündel hat aber, wie wir gesehen haben, der nach der Konstruktion von Fig. 4 mit Hilfe von (3) gewonnene Vektor  $\mathbf{f}$  nicht mehr unmittelbar die Bedeutung des Ausbreitungsvektors  $\mathbf{f}_j$  einer Partialwelle. Vielmehr wird schon das  $\mathbf{f}_1$  des ersten Strahles um einen kleinen Vektor  $z\mathbf{l}$  von  $\mathbf{f}$  abweichen:

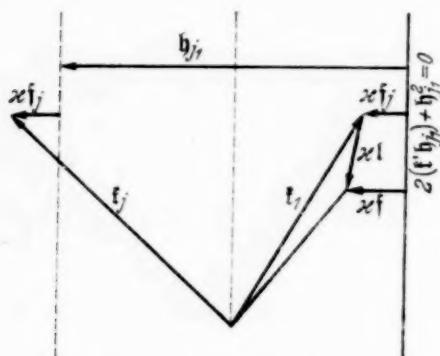


Fig. 5. Vektordiagramm.

Andererseits muß die Pfeilspitze von  $\mathbf{f}_1$  auf dem Lot im Punkte  $\mathbf{f}_1$  liegen, der Vektor  $z\mathbf{l}$  hat also die Richtung der Oberflächennormale. Unter Vernachlässigung von Größen der Ordnung  $z^2$  erhalten wir mit zunächst noch unbestimmtem  $\mathbf{l}$ :

$$\mathbf{f}^2 - \mathbf{f}_1^2 = 2z(\mathbf{f}\mathbf{l}). \quad (20)$$

Nach Fig. 2 haben wir dazu noch die  $(n-1)$  übrigen Vektoren

$$\mathbf{f}_j = \mathbf{f}_1 + \mathbf{b}_{j1} \quad (21)$$

aufzusuchen. Um das Ergebnis in einer für die Rechnung geeigneten Form auszudrücken, sei gemäß Fig. 5 noch der Abstand  $zf_j$  der Spitze  $\mathbf{f}_j$  von der Sperrfläche

$$2(\mathbf{f}\mathbf{b}_{j1}) + \mathbf{b}_{j1}^2 = 0$$

und der entsprechende Abstand  $zf$  der Spitze von  $\mathbf{f}$  von derselben Fläche eingeführt. Man überzeugt sich leicht, daß

$$(\mathbf{f}_j - zf_j)^2 = (\mathbf{f}_1 - zf_j)^2$$

oder

$$\mathbf{f}_1^2 - \mathbf{f}_j^2 = 2z(\mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_j, \mathbf{f}_j) = -2z(\mathbf{b}_{j1}, \mathbf{f}_j) = -2z(\mathbf{b}_{j1}, \mathbf{f}) + 2z(\mathbf{b}_{j1}, \mathbf{l}). \quad (22)$$

So entsteht

$$\mathbf{f}^2 - \mathbf{f}_j^2 = 2z\{(\mathbf{f} + \mathbf{b}_{j1}, \mathbf{l}) - (\mathbf{b}_{j1}, \mathbf{f})\}. \quad (23)$$

Führt man die Ausdrücke (20) und (23) nunmehr in Gleichung (17) ein, so gewinnt sie die Form:

in welcher lediglich der Betrag  $|I|$  noch als Unbekannter auftritt, denn die Richtung von  $I$  ist (normal zur Kristalloberfläche) festgelegt und alle anderen Größen sind, wie angegeben, zu konstruieren.

Bis jetzt wurde stillschweigend angenommen, daß  $\omega$  einem erlaubten Frequenzband über der eindimensionalen  $\mathbf{k}$ -Mannigfaltigkeit der Fig. 4 (d. h. über dem Lot im Punkt  $\mathbf{k}_t$  auf der Kristalloberfläche) angehöre. In diesem Fall darf und muß erwartet werden, daß sich der Betrag  $|1|$  und daher der Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}_1$  und nach (21) die sämtlichen  $\mathbf{k}_j$  aus (24) reell ergeben.

Es bleibt aber noch der Fall zu erörtern, daß  $\omega$  auf eine *Frequenzlücke* der  $\mathbf{k}$ -Gesamtheit des Lotes von Fig. 4 trifft. In diesem Fall kann weder eine Gitterwelle, noch eine Schar von Gitterwellenbündeln die Fortsetzung des Randzustandes besorgen. Vielmehr weiß man aus der Theorie der eindimensionalen Mathieuschen und Hillschen Differentialgleichung, daß dann die sogenannten Eigenfunktionen zweiter Art, das sind *periodisch modulierte räumliche Exponentialfunktionen*, einzutreten haben. Dies führt auf den Fall der „*Totalreflexion*“. [1] und damit die Normalkomponenten von  $\mathbf{k}_1$  und sämtlicher  $\mathbf{k}_j$  werden in diesem Fall komplex, wie man es von der Totalreflexion am homogenen Medium her gewöhnt ist. Formal wird auch in diesem Fall Gleichung (24) alle gewünschten Größen liefern. Wir beschränken uns darauf zu zeigen, daß sich im Fall zweier beteiligter Strahlen genau der von Darwin zum ersten Male beschriebene Fall der Totalreflexion einstellt.

Die Kristalloberfläche sei gleichzeitig reflektierende Netzebene, also  $\mathfrak{h} = \mathfrak{h}_{21}$  senkrecht zu ihr aus dem Kristall hinaus gerichtet, ebenso zählen wir 1. Den einfallenden Strahl denken wir uns nahezu unter dem (wellen-kinematischen Braggschen Glanzwinkel  $\Theta_0$  (aus  $\sin \Theta_0 = h/2 k$ ) auftreffend,

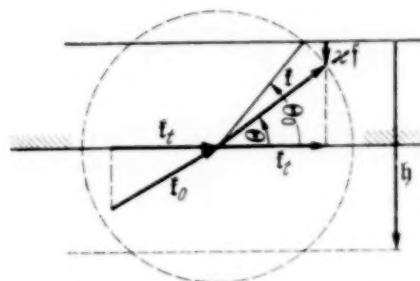


Fig. 6. Vektordiagramm bei Totalreflexion.

von dessen Außenwert wir keine Notiz nehmen, sondern nur den Winkel *im Gitter* meinen. Gleichung (24) reduziert sich auf

$$\frac{-2k l \sin \Theta}{S^*} \frac{S}{2\{(h - k \sin \Theta)l - hf\}} = 0 \quad (25)$$

oder

$$4k \sin \Theta (k \sin \Theta - h)l^2 + 2kh \sin \Theta fl - |S|^2 = 0.$$

Es folgt

$$l = -\frac{k h f \sin \Theta \pm \sqrt{k^2 \sin^2 \Theta h^2 f^2 + |S|^2 4 k \sin \Theta (k \sin \Theta - h)}}{4 k \sin \Theta (k \sin \Theta - h)}.$$

$f$  ist, wie man aus der Fig. 6 entnehmen kann, bis auf kleine Größen gleich  $k \sin \Theta \cdot \frac{\Theta_0 - \Theta}{z}$ . Vernachlässigt man konsequent Größen der Ordnung  $z$  gegen 1, so kann noch  $k \sin \Theta \simeq (h - k \sin \Theta) \simeq h/2$  gesetzt werden, wodurch das Ergebnis die Form annimmt:

$$l = -\frac{1}{h^2} \left\{ -\frac{h^3}{4} \frac{\Theta_0 - \Theta}{z} \pm \sqrt{\frac{h^6}{16} \left( \frac{\Theta_0 - \Theta}{z} \right)^2 - h^2 |S|^2} \right\}; \quad (26)$$

$l$  ist also reell, solange

$$\left( \frac{\Theta_0 - \Theta}{z} \right)^2 \geq \frac{4 |S|^2}{h^4},$$

es wird komplex, wenn dagegen die linke Seite kleiner als die rechte ist. Das ergibt als beiderseitige Grenzen der Totalreflexion:

$$\Theta_0 - \Theta = \pm z \frac{4 |S|}{h^2}. \quad (27)$$

Beim Vergleich mit bekannten Ergebnissen ist zu bedenken, daß in unseren Formeln der Winkel  $\Theta$  sich auf den abstrakten Vektor  $\mathbf{f}$ , nicht auf die Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{f}_1$  oder Einfallsrichtung  $\mathbf{f}_0$  bezieht, die in unsymmetrischer Weise von  $\mathbf{f}$  abweichen. Formel (27) enthält deshalb auch die beobachtete Abweichung des Gebietes der Totalreflexion vom Braggschen Winkel.

*Anmerkung bei der Korrektur:* Herr Ewald hat mich freundlicherweise auf die Arbeit von K. Försterling: „Wellenausbreitung in Kristallgittern“ (Ann. d. Phys. **19**, 261, 1934) aufmerksam gemacht, die mir leider entgangen war. Sie verfolgt ein ähnliches Ziel, nimmt aber bezüglich des Rechenverfahrens (Entstehung der Gitterwellenbündel durch mehrmalige Beugung) gewissermaßen einen Mittelstandpunkt zwischen wellenkinematischer und dynamischer Theorie ein. Meine Absicht war es, die letztere als *Ausgangspunkt* „nullter“ Näherung einer Störungsrechnung aufzuzeigen.

nkel

(25)

## Das Eigenwertproblem eines zweiatomigen Moleküls und die Berechnung der Dissoziationsenergie.

Von S. K. Chakravorti in Calcutta (Indien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1937.)

Auf wellenmechanischer Grundlage wird die Schwingungs- und die Dissoziationsenergie zweiatomiger Moleküle berechnet und für BeH, CdH, C<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zahlenmäßig angegeben.

1. Infolge der verschiedenen Annahmen, die von den Autoren<sup>1)</sup> bei der Behandlung des zweiatomigen Moleküls als oszillierender Rotator gemacht wurden, erhält man auf Grund der verschiedenen Potentialenergiwerte der Schrödingerschen Wellengleichung unterschiedliche, aber einander ähnliche Ausdrücke für die Eigenwerte. So hat Morse<sup>2)</sup> eine Formel zur vollständigen Berechnung der  $U(r)$ -Funktion gegeben, jedoch ist sie nur anwendbar, wenn die Schwingungsenergie exakt durch die Gleichung

$$G(r) = \omega_e (r + \frac{1}{2}) - x_e \omega_e (r + \frac{1}{2})^2$$

gegeben ist, in der alle Glieder höheren Grades verschwinden. Dies zwingt dazu, Morses Formel als nicht sehr gute Näherung anzusehen, insbesondere wenn die experimentell gegebenen Werte der Konstanten groß sind. Hylleraas<sup>3)</sup> hat erst kürzlich eine Formel für die Potentialenergie und eine durchgeführte Eigenwertsbestimmung gegeben, aber, wie Morse, hat er die Wellengleichung unter Vernachlässigung des Rotationsanteils gelöst. Obwohl in der von ihm zugrunde gelegten Schwingungsenergie die von Morse vernachlässigten Terme dritten und höheren Grades der Quantenzahl berücksichtigt wurden, so eignet sich das benutzte Verfahren, die Rotation von der Schwingung abzutrennen, nicht für die Behandlung eines Moleküls als oszillierender Rotator. Fues<sup>4)</sup> hat, Schrödingers Methode folgend, auf Grund einer  $U(r)$ -Funktion von Kratzer<sup>5)</sup> den Eigenwert bestimmt. Bekanntlich gibt die so angenommene Funktion eine sehr gute Näherung

<sup>1)</sup> C. P. Snow u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 463, 1929; P. M. Davidson, ebenda **135**, 459, 1932; J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721, 1932; G. E. Gibson, B. Rice u. N. S. Bayliss, ebenda **44**, 193, 1933; N. S. Bayliss, Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 551, 1937; vgl. auch die nachstehenden Zitate. — <sup>2)</sup> P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — <sup>3)</sup> E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **96**, 643, 1935. — <sup>4)</sup> E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926. — <sup>5)</sup> A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes  $r_e$  der Kerne und liefert tatsächlich bessere Eigenwerte als Morses Funktion.

Fues berechnete den Eigenwert mit Hilfe der von Schrödinger gegebenen Störungsrechnung, aber nur bis zur ersten Ordnung, da die weitere Rechnung sehr schwierig ist. Die vorliegende Behandlung des Problems unterscheidet sich kaum von der Schrödingers und besitzt vom analytischen und klassischen Standpunkt aus einigen Wert, sie wurde von Basu<sup>1)</sup> gegeben. Ein besonderes Merkmal dieser Methode ist es, daß die Terme höherer Ordnung leichter berechnet werden können als nach Schrödinger. In dieser Arbeit habe ich für  $U$  eine Form ähnlich der bei Fues vorausgesetzt, nur wurden auch Terme von höherem als vierten Grades in  $(\varrho - 1)$  angenommen. Ebenso wurden auch Glieder zweiter Ordnung in der Formel für die Eigenwerte bestimmt, so daß wir nun in der Lage sind, die Molekülkonstanten und die Koeffizienten  $b, c \dots$  in der Potentialfunktion zu berechnen.

2. Die Wellengleichung wird für diesen Fall üblicherweise<sup>2)</sup> gegeben durch

$$\frac{d^2 F}{d \varrho^2} - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} F + \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E - U) F = 0, \quad (1)$$

worin gesetzt wird

$$\left. \begin{aligned} U &= A - B \left\{ \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + b(\varrho - 1)^3 + c(\varrho - 1)^4 \right. \\ &\quad \left. + d(\varrho - 1)^5 + e(\varrho - 1)^6 + \dots \right\}; \quad \varrho = \frac{r}{r_e} \\ &= -D + \frac{J\omega_0^2}{2} \{ \xi^2 + b' \xi^3 + c' \xi^4 + d' \xi^5 + e' \xi^6 + \dots \}; \quad \xi = \varrho - 1 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

und

$$\left. \begin{aligned} B &= J\omega_0^2 = J(2\pi r_0)^2, \quad D = \frac{1}{2}B - A, \quad b' = -(2 + 2b), \\ c' &= (3 - 2c), \quad d' = -(4 + 2d), \quad e' = (5 - 2e). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Gleichung (1) kann auch geschrieben werden:

$$\frac{d^2 F}{d \xi^2} + \left[ \lambda - \frac{1}{\chi^2} \{ \xi^2 + b' \xi^3 + c' \xi^4 + d' \xi^5 + e' \xi^6 + \dots \} - \frac{m(m+1)}{(1+\xi)^2} \right] F = 0 \quad (4)$$

mit

$$\lambda = \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E + D); \quad \chi = \frac{h}{2\pi J\omega_0}. \quad (5)$$

<sup>1)</sup> K. Basu, Bull. Cal. Math. Soc. **26**, 79, 1934. — <sup>2)</sup> A. Sommerfeld, Wellenmechanik, S. 20.

Setzen wir in Gleichung (4)  $\eta = \chi^{-1/2} \xi$ , so wird daraus

$$\frac{d^2 F}{d \eta^2} + [\chi \{\lambda - m(m+1)\} - \eta^2] F = [\chi^{1/2} (b' \eta^3 - 2 a_0 \eta) + \chi (c' \eta^4 + 3 a_0 \eta^2) + \chi^{3/2} (d' \eta^5 - 4 a_0 \eta^3) + \chi^2 (e' \eta^6 + 5 a_0 \eta^4)] F, \quad (6)$$

wobei

$$a_0 = m(m+1)\chi.$$

Das  $\chi$  ist für alle zweiatomigen Moleküle nur von der Größenordnung  $10^{-3}$ , so daß wir es als Störungspараметer ansehen können.

Setzen wir in (6)  $F = e^{-1/2 \eta^2} \cdot G(\eta)$ , so erhalten wir

$$\frac{d^2 G}{d \eta^2} - 2\eta \frac{dG}{d\eta} + (K-1)G = [\chi^{1/2} (b' \eta^3 - 2 a_0 \eta) + \chi (c' \eta^4 + 3 a_0 \eta^2) + \chi^{3/2} (d' \eta^5 - 4 a_0 \eta^3) + \chi^2 (e' \eta^6 + 5 a_0 \eta^4)] G \quad (7)$$

mit

$$K = \{\lambda - m(m+1)\}\chi.$$

3. Nun haben wir für das ungestörte Problem

$$\frac{d^2 G}{d \eta^2} - 2\eta \frac{dG}{d\eta} + (K-1)G = 0,$$

worin  $G = H_n(\eta)$  ist und wiederum  $H_n(\eta)$  das Hermitesche Polynom  $n$ -ten Grades.

Se können wir die Lösung von (7) ansetzen durch

$$G(\eta) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j H_j(\eta) \quad (8)$$

und erhalten nach einigen Vereinfachungen:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{\infty} (K-1-2j) a_j H_j &= \chi^{1/2} \left( b' \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^3 H_j - 2 a_0 \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta H_j \right) \\ &\quad + \chi \left( c' \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^4 H_j + 3 a_0 \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^2 H_j \right) \\ &\quad + \chi^{3/2} \left( d' \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^5 H_j - 4 a_0 \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^3 H_j \right) \\ &\quad + \chi^2 \left( e' \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^6 H_j + 5 a_0 \sum_{j=0}^{\infty} a_j \eta^4 H_j \right). \quad (9) \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel der Hermiteschen Polynome, nämlich

$$\eta H_j(\eta) = \frac{1}{2} H_{j+1}(\eta) + j H_{j-1}(\eta),$$

erhalten wir nacheinander die Werte von  $\eta^2 H_j$ ,  $\eta^3 H_j$ ,  $\eta^4 H_j$ ,  $\eta^5 H_j$ ,  $\eta^6 H_j$ . Und durch Einsetzen in (9) und Gleichsetzen der Koeffizienten von  $H_j$  auf beiden Seiten wird daraus:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{64} \delta_7 a_{j-6} + \frac{1}{32} \delta_5 a_{j-5} + d_{j-1} a_{j-4} + e_{j-3} a_{j-3} + f_{j-2} a_{j-2} + g_{j-1} a_{j-1} \\ & + (x_j - \Theta_j) a_j + h_{j+1} a_{j+1} + u_{j+2} a_{j+2} + V_{j+3} a_{j+3} \\ & + W_{j+4} a_{j+4} + Y_{j+5} a_{j+5} + Z_{j+6} a_{j+6} = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

wobei

$$\begin{aligned} d_{j-4} &= \frac{1}{16} \delta_4 + \frac{3}{32} (2j-3) \delta_7 + \frac{1}{16} \delta_8; \\ e_{j-3} &= \frac{1}{8} (\delta_3 + \delta_6) + \frac{5}{16} (j-1) \delta_5; \\ f_{j-2} &= \frac{1}{4} \delta_2 + \frac{1}{4} (2j-1) \delta_4 + \frac{15}{16} (j^2 - j + 1) \delta_7 + \frac{1}{4} (2j-1) \delta_8; \\ g_{j-1} &= \frac{1}{2} \delta_1 + \frac{3}{4} j (\delta_3 + \delta_6) + \frac{5}{8} (2j^2 + 1) \delta_5; \\ x_j &= \frac{1}{2} (2j+1) \delta_2 + \frac{3}{4} (2j^2 + 2j + 1) (\delta_4 + \delta_8) \\ & \quad + \frac{5}{8} (2j+1) (2j^2 + 2j + 3) \delta_7; \\ h_{j+1} &= (j+1) \delta_1 + \frac{3}{2} (j+1)^2 (\delta_3 + \delta_6) + \frac{5}{4} (j+1) (2j^2 + 4j + 3) \delta_5; \\ U_{j+2} &= (j+1) (j+2) \delta_2 + (j+1) (j+2) (2j+3) (\delta_4 + \delta_8) \\ & \quad + \frac{5}{4} (j+1) (j+2) (3j^2 + 9j + 9) \delta_7; \\ V_{j+3} &= (j+1) (j+2) (j+3) (\delta_3 + \delta_6) + \frac{5}{2} (j+1) (j+2)^2 (j+3) \delta_5; \\ W_{j+4} &= (j+1) (j+2) (j+3) (j+4) (\delta_4 + \delta_8) \\ & \quad + \frac{3}{2} (j+1) (j+2) (j+3) (j+4) (2j+5) \delta_7; \\ Y_{j+5} &= (j+1) (j+2) (j+3) (j+4) (j+5) \delta_5; \\ Z_{j+6} &= (j+1) (j+2) (j+3) (j+4) (j+5) (j+6) \delta_7; \\ \Theta_j &= K - 1 - 2j = \left\{ \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E + D) - m(m+1) \right\} \chi - (2j+1); \\ \delta_1 &= -2 a_0 \chi^{1/2}; \quad \delta_2 = 3 a_0 \chi; \quad \delta_3 = b' \chi^{1/2}; \\ \delta_4 &= c' \chi; \quad \delta_5 = d' \chi^{3/2}; \quad \delta_6 = -4 a_0 \chi^{3/2}; \\ \delta_7 &= e' \chi^2; \quad \delta_8 = 5 a_0 \chi^2. \end{aligned}$$

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß  $(\delta_1, \delta_3)$ ,  $(\delta_2, \delta_4)$ ,  $(\delta_5, \delta_6)$  und  $(\delta_7, \delta_8)$  von der Größenordnung  $\chi^{1/2}$  bzw.  $\chi$ ,  $\chi^{3/2}$  und  $\chi^2$  sind.

4. Wenn wir nun die Koeffizienten von  $H_j$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ) gleich Null setzen, erhalten wir eine unendliche Zahl von homogenen linearen Gleichungen für die  $a_j$  ( $j = 0, 1, 2, \dots$ ). Da diese Koeffizienten aber nicht

Null sein sollen, haben wir die folgende Determinantengleichung für den Eigenwert zu lösen:

$$\begin{vmatrix}
 \dots & \frac{1}{64} \delta_7; \frac{1}{32} \delta_5; d_{j-5}; e_{j-4}; f_{j-3}; g_{j-2}; (\alpha_{j-1} - \Theta_{j-1}); & h_j; & U_{j+1}; \\
 \dots & 0; & \frac{1}{64} \delta_7; \frac{1}{32} \delta_5; d_{j-4}; e_{j-3}; f_{j-2}; & g_{j-1}; & (\alpha_j - \Theta_j); & h_{j+1}; \\
 0; & 0; & \frac{1}{64} \delta_7; \frac{1}{32} \delta_5; d_{j-3}; e_{j-2}; & f_{j-1}; & g_j; & (\alpha_{j+1} - \Theta_{j+1}); \\
 & V_{j+2}; W_{j+3}; Y_{j+4}; Z_{j+5}; & 0; & 0; \dots \\
 U_{j+2}; & V_{j+3}; W_{j+4}; Y_{j+5}; Z_{j+6}; & 0; \dots \\
 h_{j+2}; & U_{j+3}; V_{j+4}; W_{j+5}; Y_{j+6}; Z_{j+7} \dots
 \end{vmatrix} = 0. \quad (11)$$

Gleichung (11) stellt eine unbegrenzte Determinantengleichung für den Eigenwert  $\Theta$  dar und infolgedessen ist auch eine unendliche Zahl von Wurzeln möglich. Da wir uns aber nur für die Wurzel in der Nähe von  $\Theta_j = \alpha_j$  interessieren, haben wir die Gleichung in der obigen Form geschrieben, bei der wir  $(\alpha_j - \Theta_j)$  in die Mitte setzten.

Die Eigenschaften einer solchen unbegrenzten Determinante wurde von Koch<sup>1)</sup> studiert. Sie gleicht dem normalen Typ, wenn die doppelte Reihe  $\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} |A_{ik}|$  konvergiert, wobei  $A_{ik}$  ein Element der  $i$ -ten Zeile und der  $k$ -ten Spalte ist, wenn die Terme der Hauptdiagonalen gleich Eins sind. Im vorliegenden Fall kann die Determinante nicht konvergent sein, wie klein auch  $\delta_1, \delta_2, \dots$  sein mögen, denn  $j$  wächst bis ins Unendliche und die Elemente mit  $h_j, U_j, V_j, \dots$  tragen unendlich viel zu den obigen Reihen bei. Wenn wir aber trotzdem voraussetzen, daß  $j$  nicht sehr groß ist, können wir einen konvergenten Wert für die Determinante erhalten. Das bedeutet, daß die Schwingungsquantenzahl in dem Ausdruck für den Eigenwert nicht sehr groß sein darf und daß die Störungsrechnung nicht beliebig weit durchgeführt werden kann.

5. Indem wir die Elemente der Hauptdiagonalen zu Eins machen und dem Schema von Basu (l. c.) folgen, erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\infty}(\Theta) = 1 + \sum_{i,j} \frac{s_{ij}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_j - \alpha_j)} - \sum_{i,j,k} \frac{s_{ijk}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_j - \alpha_j)(\Theta_k - \alpha_k)} \\
 + \sum_{i,j,k,l} \frac{s_{ijkl}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_j - \alpha_j)(\Theta_k - \alpha_k)(\Theta_l - \alpha_l)}, \quad (12)
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Von Koch, Acta Mathematica **15**, 53, 1891; **16**, 217, 1892.

worin

$$s_{ij} = \begin{vmatrix} \mathbf{0} & (ij) \\ (ji) & \mathbf{0} \end{vmatrix}; \quad s_{ijk} = \begin{vmatrix} \mathbf{0} & (ij) & (ik) \\ (ji) & \mathbf{0} & (jk) \\ (ki) & (kj) & \mathbf{0} \end{vmatrix}; \quad s_{ijkl} = \begin{vmatrix} \mathbf{0} & (ij) & (ik) & (il) \\ (ji) & \mathbf{0} & (jk) & (jl) \\ (ki) & (kj) & \mathbf{0} & (kl) \\ (li) & (lj) & (lk) & \mathbf{0} \end{vmatrix}$$

und wobei  $i < j < k < l$  ist und das Symbol  $(ij)$  an Stelle des Gliedes der  $i$ -ten Zeile und der  $j$ -ten Spalte der Determinante (11) steht.

Aus (12) erhalten wir

$$\begin{aligned} & (\Theta_j - \alpha_j) \left[ 1 + \sum_{i, r \neq j} \frac{s_{ir}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_r - \alpha_r)} - \sum_{i, r, k \neq j} \frac{s_{ir k}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_r - \alpha_r)(\Theta_k - \alpha_k)} \right. \\ & \left. + \sum_{i, r, k, l \neq j} \frac{s_{ir k l}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_r - \alpha_r)(\Theta_k - \alpha_k)(\Theta_l - \alpha_l)} \right] + \sum_i \frac{s_{ij}}{(\Theta_i - \alpha_i)} \\ & - \sum_{i, k} \frac{s_{ijk}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_k - \alpha_k)} + \sum_{i, k, l} \frac{s_{ijkl}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_k - \alpha_k)(\Theta_l - \alpha_l)} = 0. \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} & (\Theta_j - \alpha_j) + \sum_i \frac{s_{ij}}{(\Theta_i - \alpha_i)} - \sum_{i, k} \frac{s_{ijk}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_k - \alpha_k)} \\ & + \sum_{i, k, l} \frac{s_{ijkl}}{(\Theta_i - \alpha_i)(\Theta_k - \alpha_k)(\Theta_l - \alpha_l)} \\ & - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\Theta_i - \alpha_i)} \cdot \sum_{r, v} \frac{s_{rv}}{(\Theta_r - \alpha_r)(\Theta_v - \alpha_v)} + \dots = 0. \quad (12a) \end{aligned}$$

So berechnen wir  $K$  mit Hilfe sukzessiver Approximation bis zu Gliedern geeigneter Ordnung, d. h. wir vernachlässigen alle Ausdrücke höheren als zweiten Grades in  $\chi$ , und erhalten (vgl. Anhang I):

$$\begin{aligned} K = \alpha'_j - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} + \sum_{i, k} \frac{s_{ijk}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)} \\ - \sum_{i, k, l} \frac{s_{ijkl}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} \\ + \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r, v} \frac{s_{rv}}{(\alpha'_j - \alpha'_r)(\alpha'_j - \alpha'_v)} - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2} \cdot \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)}, \quad (13) \end{aligned}$$

worin  $\alpha'_j = \alpha_j + (2j + 1)$ ;  $\alpha'_i = \alpha_i + (2i + 1)$  usw. ist. Nach einigen Unrechnungen und Vereinfachungen wird daraus (vgl. Anhang II):

$$K = \alpha'_j - M - N.$$

Indem wir die Werte von  $\delta_1, \delta_2, \dots$  einsetzen:

$$\begin{aligned}
 K = & \left( \frac{3}{8} e' - \frac{7}{32} b'^2 \right) \chi + 2(j + \frac{1}{2}) + \frac{1}{8} \left\{ 25 e' - \frac{95}{2} b' d' - \frac{67}{4} e'^2 + \frac{459}{8} b'^2 e' \right. \\
 & \quad \left. - \frac{1155}{64} b'^4 \right\} \chi^2 (j + \frac{1}{2}) \\
 & + [a_0 (3 + 3 b') \chi + a_0^2 \left\{ -\frac{57}{4} + 6 e' - \frac{27}{2} (b' + \frac{1}{2} b'^2) \right\} \chi^2] (j + \frac{1}{2}) \\
 & + \left[ \left( \frac{3}{2} e' - \frac{15}{8} b'^2 \right) \chi + \left\{ \frac{15}{2} + \frac{15}{2} d' + 15 b' - \frac{9}{2} e' + \frac{45}{4} (b'^2 + b'^3) \right. \right. \\
 & \quad \left. - \frac{39}{2} b' e' \right\} a_0 \chi^2] (j + \frac{1}{2})^2 + \left[ \frac{5}{2} e' - \frac{35}{4} b' d' - \frac{17}{8} e'^2 + \frac{225}{16} b'^2 e' \right. \\
 & \quad \left. - \frac{6345}{1152} b'^4 \right] \chi^2 (j + \frac{1}{2})^3 + \left[ \frac{15}{8} + \frac{15}{8} d' + \frac{7}{4} b' - \frac{9}{8} e' + \frac{21}{16} b'^2 - \frac{23}{8} b' e' \right. \\
 & \quad \left. + \frac{21}{16} b'^3 \right] a_0 \chi^2 - a_0^2 \chi + a_0^3 (3 + b') \chi^2. \tag{14}
 \end{aligned}$$

Nun setzen wir wie üblich

$$B_e = \frac{\hbar}{8\pi^2 J_e} \quad \text{und damit} \quad \chi = \frac{2B_e}{\omega_e}.$$

So haben wir

$$\frac{E + D}{\hbar c} = \sum_{l, n} y_{l n} (j + \frac{1}{2})^l \cdot m^n (m + 1)^n, \tag{15}$$

worin

$$\begin{aligned}
 y_{00} &= B_e \left( \frac{3}{8} e' - \frac{7}{32} b'^2 \right), \\
 y_{10} &= \omega_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{4\omega_e^2} \cdot (25 e' - \frac{95}{2} b' d' - \frac{67}{4} e'^2 + \frac{459}{8} b'^2 e' - \frac{1155}{64} b'^4) \right], \\
 y_{20} &= \frac{B_e}{2} (3 e' - \frac{15}{4} b'^2), \\
 y_{30} &= \frac{B_e^2}{2\omega_e} [10 e' - 35 b' d' - \frac{17}{2} e'^2 + \frac{225}{4} b'^2 e' - \frac{705}{32} b'^4], \\
 y_{01} &= B_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{2\omega_e^2} \left\{ 15 + 14 b' - 9 e' + 15 d' - 23 b' e' + \frac{21}{2} (b'^2 + b'^3) \right\} \right] \\
 y_{02} &= -\frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}, \quad y_{03} = \frac{16 B_e^5}{\omega_e^4} (3 + b'), \\
 y_{11} &= \frac{6 B_e^2}{\omega_e} (1 + b'), \\
 y_{12} &= -\frac{8 B_e^4}{\omega_e} \left[ \frac{57}{4} - 6 e' + \frac{27}{2} \left( b' + \frac{b'^2}{2} \right) \right], \\
 y_{21} &= \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} \left[ \frac{15}{2} + \frac{15}{2} d' + 15 b' - \frac{9}{2} e' + \frac{45}{4} b'^2 - \frac{39}{2} b' e' + \frac{45}{4} b'^3 \right].
 \end{aligned}$$

Dunham<sup>1)</sup> hat Energieberechnungen auf Grund der Methode von Wentzel-Kramers-Brilluin<sup>2)</sup> durchgeführt, in denen auch Glieder höheren als zweiten Grades in  $B_e/\omega_e$  vorkommen. Dieser Methode muß

<sup>1)</sup> J. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721, 1932. — <sup>2)</sup> J. L. Dunham, ebenda S. 713.

jedoch entgegengehalten werden, daß ihre Ausdehnung des von der Rotation herrührenden Anteils in dem benutzten Bereich nicht mit Recht erfolgt. So ist der entwickelte Rotationsterm in Verbindung mit dem Ausdruck für die Potentialenergie nur für einen sehr kleinen Bereich gültig; die Integration ist jedoch über ein Gebiet erfolgt, das auch solche Punkte einschließt, für die der Integrand nicht mehr gültig ist. Unter diesen Umständen ist die obige Methode nicht verwendbar. Es würde, das muß hier festgestellt werden, kein Einwand gemacht worden sein, wenn der Rotationsterm nicht so entwickelt worden wäre; die Methode ist auch gut im Falle des Oszillators anzuwenden. Und es ist seltsam, daß Dunhams Ergebnis mit dem unseren insoweit übereinstimmt, als es Glieder zweiter Ordnung besitzt. Doch ich glaube, daß diese Übereinstimmung nicht erhalten bleibt, bei Näherungen höheren Grades. Außerdem hat Dunham keine Eigenfunktion angegeben, wodurch eine Berechnung der Linienintensitäten nicht möglich ist, noch ein Urteil, ob sie diskret oder kontinuierlich sind. Demgegenüber habe ich hier sowohl die Eigenfunktion wie auch die Eigenwerte berechnet. Im folgenden wird sich zeigen, daß das Spektrum kontinuierlich ist. Rosenthal und Motz<sup>1)</sup> haben kürzlich den Eigenwert berechnet für den Spezialfall unseres Resultats, wenn man in Gleichung (15)  $b' = c' = d' = e' = 0$  setzt, wobei das Ergebnis exakt übereinstimmt mit dem der vorliegenden Arbeit innerhalb der hier benutzten Näherung.

6. Der gestörte Zustand des oszillierenden Rotators ist gegeben durch die Eigenfunktion

$$\psi_{j, n, m} \sim \frac{1}{\varrho} \cdot P_n^m(\cos \Theta) e^{im\varphi} e^{-1/2\eta^2} \sum_{j=0}^{\infty} a_j H_j(\eta); \quad \eta = \chi^{-1/2} \left( \frac{r - r_e}{r_e} \right) \\ (j = 0, 1, 2, \dots; \quad n = m, m+1, m+2, \dots),$$

worin die Koeffizienten  $a_j$  willkürlich sind. Wir können sie gleich  $(2^j \cdot j! \cdot \sqrt{h/4\pi J \nu})^{-1/2}$  wählen, was wir beim Normalisieren von  $F(\eta)$  für den ungestörten Zustand erhalten. Durch diese Wahl ändern sich die anderen Koeffizienten in einer bestimmten Weise, aber wenn sie auch sehr klein gegenüber den  $a_j$  sind, die angenommenen Reihen werden doch nicht konvergent; und diese anderen Koeffizienten enthalten die Konstanten  $\chi, b, c$  von Gleichung (2). Obwohl für  $m$  die Auswahlregel  $\Delta m = 0, \pm 1$  besteht und für  $n$  ebenso  $\Delta n = 0, \pm 1$ , besteht keine Auswahlregel für  $j$  und es sind alle Übergänge  $\Delta j = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  möglich. Infolgedessen ist das Spektrum kontinuierlich und nicht diskret.

<sup>1)</sup> J. E. Rosenthal u. L. Motz, Proc. Nat. Acad. Amer. **23**, 259, 1937.

7. Nun benutzen wir Gleichung (15), um die Dissoziationsenergien von einigen zweiatomigen Molekülen, und zwar sowohl gleich- wie fremdkernigen, nach der wohlbekannten Methode von Birge und Sponer zu berechnen. Indem wir in (15) die Schwingungsquantenzahl gleich Null setzen, erhalten wir den Rotationsenergieterm zu

$$G(j) + e = \omega_e' (j + \frac{1}{2}) - x_e' \omega_e' (j + \frac{1}{2})^2 + y_e' \omega_e' (j + \frac{1}{2})^3, \quad (16)$$

worin

$$\begin{aligned} \omega_e' &= \omega_e \left[ 1 + \frac{B_e^2}{4 \omega_e^2} \{ 25e' - \frac{95}{2}b'd' - \frac{67}{4}e'^2 + \frac{479}{8}b'^2e' - \frac{1155}{64}b'^4 \} \right], \\ x_e' \omega_e' &= -\frac{B_e}{2} [3e' - \frac{15}{4}b'^2], \\ y_e' \omega_e' &= \frac{B_e^2}{2 \omega_e} [10e' - 35b'd' - \frac{17}{2}e'^2 + \frac{225}{4}b'^2e' - \frac{705}{32}b'^4]. \end{aligned}$$

Während die Potentialfunktion von Morse (a. a. O.) nur die beiden ersten Terme in dem Ausdruck für  $G(j)$  gibt, erhalten wir hier einen Ausdruck, der auch  $(j + \frac{1}{2})^3$  enthält. Wenn auch der Koeffizient  $y_e' \omega_e'$  sehr klein im Verhältnis zu  $\omega_e'$  und  $x_e' \omega_e'$  ist, so darf er doch bei vielen Molekülen nicht vernachlässigt werden. Infolge der Extrapolation sind die erhaltenen Resultate mit einigen Fehlern behaftet, ein Vergleich der berechneten Werte mit den beobachteten ist jedoch so überzeugend, daß der Schluß naheliegt, die Formel (2) für die Potentialenergie für besser zu halten als die von Morse. Aus (2) ist ersichtlich, daß die Konstanten  $b, c, d, e$  sehr klein sind. Für eine große Zahl von Fällen werden wir  $d$  und  $e$  vernachlässigen können; und wir erhalten, indem wir  $d = e = 0$  setzen:

$$b' = -(2 + 2b); \quad e' = (3 - 2c); \quad d' = -4; \quad e' = -5.$$

Durch Vergleich von (15) mit den Standardgleichungen der Energiewerte und in Verbindung mit den Bandenspektren erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -\frac{6B_e^2}{\omega_e} (1 + b'), \\ x_e \omega_e &= \frac{B_e}{2} (3e' - \frac{15}{4}b'^2), \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

worin  $\alpha$  als Kopplungskonstante von Schwingung und Rotation bezeichnet wird. Die Werte der Molekülkonstanten, wie  $\omega_e, x_e \omega_e, B_e, \alpha, \dots$  wurden aus den Bandenspektren-Analysen<sup>1)</sup> gewonnen. Durch Einsetzen dieser Werte in (17) erhalten wir  $b', e'$ ; und durch Einsetzen der Werte von  $b', e'$ ,

<sup>1)</sup> W. Jevons, Report on Band Spektra of Diatomic Molecules.

$d', e'$  in (16) endlich  $y'_e \omega'_e$ . Die so für einige Moleküle berechneten Werte von  $b'$ ,  $c'$  und  $y'_e \omega'_e$  wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

So erhalten wir  $G(j)$  als Funktion von  $j$  allein. In den beigefügten Zeichnungen wurden die Werte von  $G(j) + C$  als Funktion von  $j$  aufgetragen

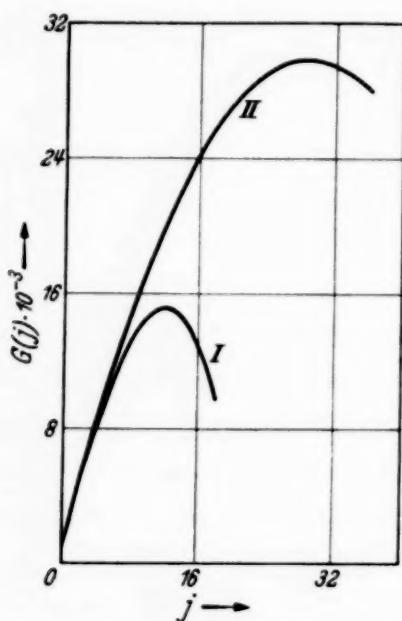


Fig. 1. Werte von  $G(j)$  nach Chakravorti (Kurve I) und nach Morse (Kurve II) für BeH.

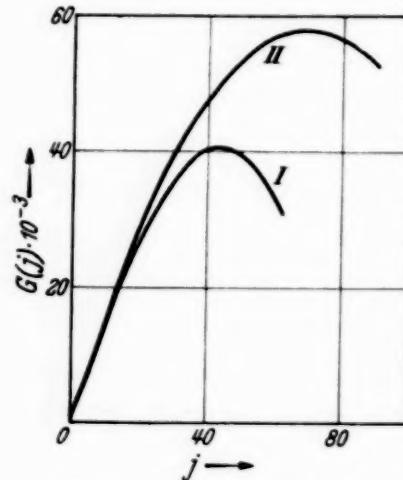


Fig. 2. Werte von  $G(j)$  für CdH.

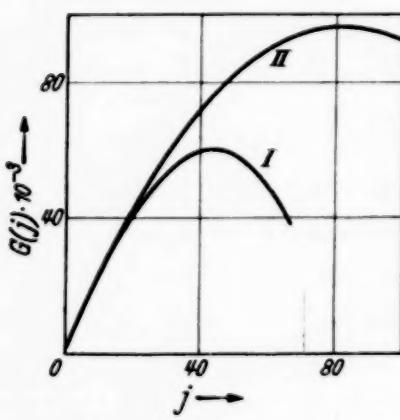


Fig. 3. Werte von  $G(j)$  für  $\text{C}_2$ .

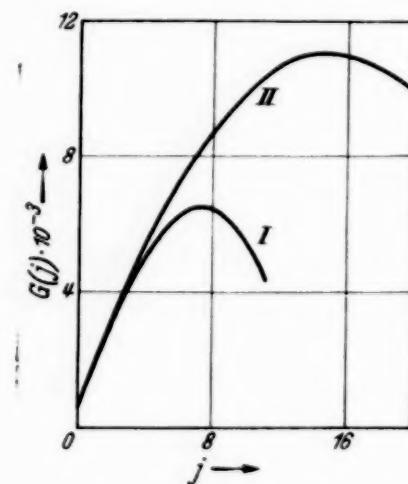


Fig. 4. Werte von  $G(j)$  für  $\text{N}_2$ .

für die behandelten Moleküle. Die Kurve I stellt die Energiekurve gemäß (16) dar, die Kurve II die Berechnung von Morse. Die Dissoziationsenergien wurden aus beiden Kurven mit Hilfe der Formel von Birge und Sponer, nämlich  $D = G_{\max}(j) - G(0)$  berechnet. Die berechneten Werte wurden nebst den experimentellen in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	$\omega_e$ in $\text{cm}^{-1}$	$x_e \omega_e$ in $\text{cm}^{-1}$	$\alpha$ in $\text{cm}^{-1}$	$B_e$ in $\text{cm}^{-1}$	$b'$	$c'$	$y'_e w'_e$ in $\text{cm}^{-1}$
Be H	2058,5	35,5	0,275	10,2997	- 1,889	2,164	- 2,5927
Cd H	1430,7	46,3	0,172	5,401	- 2,406	1,433	- 3,8321
$\text{C}_2$	1641,5	11,67	0,149	1,633	- 2,529	3,228	- 0,1075
$\text{N}_2$	2359,6	14,445	0,015	1,999	- 2,4753	2,8323	- 0,1829

Tabelle 2.

	Dissoziationsenergie in e-Volt		
	Chakravorti	Morse	Experimentell
Be H	1,74	3,56	2,40
Cd H	0,71	1,27	0,67
$\text{C}_2$	4,90	7,02	5,50
$\text{N}_2$	7,30	11,96	9,00

8. Aus der Form von  $G(j)$  ist ersichtlich, daß  $y'_e w'_e$  negativ sein muß, denn sonst könnte  $G(j)$  für keinen reellen Wert von  $j$  ein Maximum besitzen, und die Berechnung der Dissoziationsenergie nach Birge und Sponer wäre unmöglich. In einigen Fällen, wenn der Störungsparameter nicht genügend klein ist, genügen Glieder von  $(j + \frac{1}{2})$  bis zu dritter Ordnung nicht, um die beobachteten Werte der Energieniveaus wiederzugeben, wie es nach Sandeman<sup>1)</sup> z. B. bei  $\text{H}_2$  der Fall ist. Dann aber ist das  $d$ , das wir hier gleich Null setzen, bei einigen Molekülen nicht vernachlässigbar. Daher erhalten wir infolge der benutzten Methode in einigen Fällen positive Werte von  $y'_e w'_e$ , die sich vielleicht negativ ergeben, wenn wir für  $d$  einen von Null verschiedenen Wert einsetzen. Indessen können wir bei unserer jetzigen Kenntnis spektroskopischer Daten keinen anderen Wert für  $d$  annehmen und also auch  $y'_e w'_e$  nicht anders erhalten. Wenn die spektroskopischen Daten genügen werden, um uns den Wert des Koeffizienten von  $(j + \frac{1}{2})^2 m(m + 1)$  zu geben, dann können wir diesen Wert mit dem entsprechenden Term in (15) vergleichen und das  $d$  leicht errechnen. Und es ist gewiß, daß dieser Wert für  $d$  sehr klein ist und für die meisten Moleküle gleich Null gesetzt werden kann.

## Anhang I.

Durch (12a) haben wir:

$$\begin{aligned}
 K - \alpha'_j = & - \sum_i \frac{s_{ij}}{(K - \alpha'_i)} + \sum_{i,k} \frac{s_{ijk}}{(K - \alpha'_i)(K - \alpha'_k)} \\
 & - \sum_{i,k,l} \frac{s_{ijkl}}{(K - \alpha'_i)(K - \alpha'_k)(K - \alpha'_l)} + \sum_i \frac{s_{ij}}{(K - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r,v} \frac{s_{rv}}{(K - \alpha'_r)(K - \alpha'_v)} + \dots
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> I. Sandeman, Proc. Roy. Soc. Edinburg **55**, 49, 1935.

So erhalten wir in nullter Näherung:

$$K = \alpha'_j,$$

in erster Näherung:

$$K = \alpha'_j - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)}.$$

Und als Näherung zweiten Grades:

$$K = \alpha'_j - \sum_i \frac{s_{ij}}{(K - \alpha'_i)} - \sum_{i,k} \frac{s_{ijk}}{(K - \alpha'_i)(K - \alpha'_k)} - \sum_{i,k,l} \frac{s_{ijkl}}{(K - \alpha'_i)(K - \alpha'_k)(K - \alpha'_l)} + \sum_i \frac{s_{ij}}{(K - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r,v} \frac{s_{rv}}{(K - \alpha'_r)(K - \alpha'_v)},$$

wobei wir auf der *rechten* Seite dieser Gleichung für  $K$  den Wert einsetzen müssen, den wir aus der ersten Näherung erhalten.

So erhalten wir nach Vereinfachung:

$$K = \alpha'_j - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} + \sum_{i,k} \frac{s_{ijk}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)} - \sum_{i,k,l} \frac{s_{ijkl}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} + \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r,v} \frac{s_{rv}}{(\alpha'_j - \alpha'_r)(\alpha'_j - \alpha'_v)} - \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2} \cdot \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)}.$$

### Anhang II.

Es ist

$$\alpha'_j = 2(j + \frac{1}{2}) + (j + \frac{1}{2})\delta_2 + \frac{3}{4}(2j^2 + 2j + 1)(\delta_4 + \delta_8) + \frac{5}{8}(2j + 1)(2j^2 + 2j + 3)\delta_7,$$

$$\alpha'_j - \alpha'_{j+1} = -[2 + \delta_2 + 3(j + 1)(\delta_4 + \delta_8) + \{12(j + \frac{1}{2})^2 + 15\}\delta_7].$$

Bei Vernachlässigung von Gliedern höherer als zweiter Ordnung in  $\chi$  erhalten wir:

$$(\alpha'_j - \alpha'_{j+1})^{-1} = -\frac{1}{2}[1 - \frac{1}{2}\delta_2 - \frac{3}{2}(j + 1)\delta_4];$$

$$(\alpha'_j - \alpha'_{j-1})^{-1} = \frac{1}{2}[1 - \frac{1}{2}\delta_2 - \frac{3}{2}j\delta_4];$$

und so weiter.

Weiterhin ist

$$\sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} = -\sum_i \frac{(i\ i)(j\ i)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)},$$

und also:

$$\begin{aligned}
 &= \sum \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \\
 &= -\frac{1}{2} h_{j+1} g_j [1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{3}{2} (j+1) \delta_4] + \frac{1}{2} h_j g_{j-1} [1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{3}{2} j \delta_4] \\
 &= \frac{1}{6} r_{j+3} e_j [1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{3}{2} (j+2) \delta_4] + \frac{1}{6} r_j e_{j-3} [1 - \frac{1}{2} \delta_2 - \frac{3}{2} (j-1) \delta_4] \\
 &= \frac{1}{4} (U_{j+2} f_j - U_j f_{j-2}) - \frac{1}{8} (d_j W_{j+4} - W_j d_{j-4}).
 \end{aligned}$$

Weiterhin

$$\begin{aligned}
 \sum_{i,k} \frac{s_{ijk}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)} &\equiv \sum_{i,k} \frac{(ij)(jk)(ki) + (ik)(kj)(ji)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)} \quad i < k \\
 &\equiv \sum_{i,k} \frac{(ij)(jk)(ki)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)},
 \end{aligned}$$

wobei  $i >$  oder  $< k$ .

Setzen wir die Werte der Koeffizienten  $h_j, g_j, U_j \dots$  ein, so wird

$$\begin{aligned}
 &\sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} - \sum_{i,k} \frac{s_{ijk}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)} \\
 &= \frac{1}{4} \delta_1^2 + \frac{3}{2} (j + \frac{1}{2}) \delta_1 \delta_3 + \{\frac{15}{8} (j + \frac{1}{2})^2 - \frac{7}{32}\} \delta_3^2 + \{\frac{15}{4} (j + \frac{1}{2})^2 + \frac{15}{16}\} \delta_1 \delta_5 \\
 &+ \frac{3}{2} (j + \frac{1}{2}) \delta_1 \delta_6 + \{\frac{15}{4} (j + \frac{1}{2})^2 + \frac{7}{16}\} \delta_3 \delta_6 + \{\frac{35}{4} (j + \frac{1}{2})^3 + \frac{95}{16} (j + \frac{1}{2})\} \delta_3 \delta_5 \\
 &+ \frac{1}{4} (j + \frac{1}{2}) \delta_2^2 + \{\frac{3}{2} (j + \frac{1}{2})^2 + \frac{3}{8}\} \delta_2 \delta_4 + \{\frac{17}{8} (j + \frac{1}{2})^3 + \frac{67}{32} (j + \frac{1}{2})\} \delta_4^2 \\
 &- \frac{1}{4} \delta_1^2 \delta_2 - \frac{3}{2} (j + \frac{1}{2}) \delta_1^2 \delta_4 - \frac{9}{4} (j + \frac{1}{2}) \delta_1 \delta_2 \delta_3 - \{\frac{15}{4} (j + \frac{1}{2})^2 + \frac{7}{16}\} \delta_2 \delta_3^2 \\
 &- \{\frac{39}{4} (j + \frac{1}{2})^2 + \frac{23}{16}\} \delta_1 \delta_3 \delta_4 - \{\frac{225}{16} (j + \frac{1}{2})^3 + \frac{459}{64} (j + \frac{1}{2})\} \delta_3 \delta_4 \equiv M.
 \end{aligned}$$

Als Nächstes

$$\sum_{i,k,l} \frac{s_{ijkkl}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} \equiv \sum_{i,k,l} \frac{(ij)(ji)(kl)(lk) - (ij)(jk)(kl)(li)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)},$$

worin für  $i, k, l$  irgendein Wert genommen werden darf, ausgenommen der Wert  $j$ . Also

$$\begin{aligned}
 &\sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r,v} \frac{s_{rv}}{(\alpha'_j - \alpha'_r)(\alpha'_j - \alpha'_v)} \\
 &\equiv \sum_{i,k,l} \frac{(ij)(ji)(kl)(lk)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} + \sum_{i,k} \frac{(ij)(ji)(ik)(ki)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2 (\alpha'_j - \alpha'_k)}
 \end{aligned}$$

und endlich

$$\begin{aligned}
 &\sum_{i,k,l} \frac{s_{ijkkl}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} + \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \cdot \sum_{r,v} \frac{s_{rv}}{(\alpha'_j - \alpha'_r)(\alpha'_j - \alpha'_v)} \\
 &\equiv \sum_{i,k,l} \frac{(ij)(ji)(kl)(li)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} + \sum_{i,k} \frac{(ij)(ji)(ki)(lk)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2 (\alpha'_j - \alpha'_k)}.
 \end{aligned}$$

Es mag hier angemerkt werden, daß das zentrale Element der Determinante durch  $(jj)$  gegeben ist und daß oben die  $i, j, k$  die Werte  $j \pm 1, j \pm 2, \dots$  annehmen können, jedoch in den Gliedern der Form  $(rr)$  nicht auftreten.

Also

$$-\sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2} \cdot \sum_i \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \equiv -\sum_i \frac{(ij)(ji)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2} \cdot \sum_i \frac{(ij)(ji)}{(\alpha'_j - \alpha'_i)}.$$

Schreiben wir die entsprechenden Elemente in Termen der Koeffizienten, so wird nach Vereinfachung und Streichen aller Glieder bis zur Ordnung der Näherung:

$$\begin{aligned} & \sum \frac{s_{ijkl}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)(\alpha'_j - \alpha'_k)(\alpha'_j - \alpha'_l)} - \sum \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} \cdot \sum \frac{s_{rv}}{(\alpha'_j - \alpha'_r)(\alpha'_j - \alpha'_v)} \\ & + \sum \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)^2} \cdot \sum \frac{s_{ij}}{(\alpha'_j - \alpha'_i)} = \frac{1}{8} \delta_1^3 \delta_3 + \frac{27}{16} (j + \frac{1}{2}) \delta_1^2 \delta_3^2 + \frac{45}{8} (j + \frac{1}{2})^2 \\ & \quad + \frac{21}{32} \delta_1 \delta_3^3 + \{ \frac{6345}{1152} (j + \frac{1}{2})^3 + \frac{1155}{512} (j + \frac{1}{2}) \} \delta_3^4 \equiv N. \end{aligned}$$

Zum Schluß möchte ich die Gelegenheit benutzen und Herrn Dr. K. Basu für seine Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit danken.

*Calcutta* (Indien), Universität (Department für angewandte Mathematik), 25. November 1937.

## Das Bandenspektrum von Zinnmonoxyd. II.

Von **P. C. Mahanti** und **A. K. Sen Gupta** in Kalkutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Januar 1938.)

Aus Spektrogrammen großer Dispersion wurde eine Rotations-Strukturanalyse der (1, 0)-, der (0, 0)- und der (0, 1)-Bande des *A*-Systems von SnO gewonnen. Diese Banden entsprechen einem  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Übergang. Der untere  $^1\Sigma$ -Zustand ist der Grundzustand des Moleküls und besteht aus Sn ( $^3P$ ) und O ( $^3P$ ). Die zu diesen zwei Zuständen gehörenden wichtigeren Moleküllkonstanten wurden berechnet. — Die Strukturlinien der (0, 1)-Bande sind fast sämtlich in drei Komponenten aufgespalten und erlauben eine quantitative Bestimmung des Sn-Isotopeneffektes.

*Einleitung.* Bekanntlich liefert der in Luft oder unter reduziertem Sauerstoffdruck brennende Zinnbogen ein intensives Bandenspektrum, das sich vom Blauen bis ins Ultraviolett erstreckt und aus einer großen Zahl wohldefinierter, nach Rot abschattierter Banden besteht. Bis vor kurzem existierte in der Literatur<sup>1)</sup> eine nur angenäherte Wellenlängenangabe ihrer Bandenköpfe, da sie unter verschiedenen Anregungsbedingungen gefunden worden waren und der Versuch einer empirischen Klassifikation von van der Siepen. Es blieb sogar unsicher, wem das Spektrum zuordnen sei.

Erst 1931 konnte durch einen von uns eine Deutung dieser Banden im Lichte der neueren Theorie der Bandenspektren zweiatomiger Moleküle eingeleitet werden<sup>2)</sup>. Mit Hilfe eines 6-Fuß-Gitterspektrographen mittlerer Dispersion wurden die Bandenköpfe eines in Luft brennenden Sn-Bogens ausgemessen und so experimentell sichergestellt, daß das Spektrum vom zweiatomigen SnO herrührt. Und wirklich konnten alle Hauptbanden in ein System eingeordnet werden, bezeichnet mit „*A*-System“. Übrig blieben ein paar schwache Banden, die provisorisch in zwei Systemen geordnet wurden, dem *B*- und dem *C*-System. Infolge der stark auftretenden OH-Banden war es nicht möglich, die unterhalb von  $\lambda 3200$  liegenden Banden auszumessen.

Im Jahre 1933 benutzte Connelly<sup>3)</sup> eine unkondensierte Entladung durch die Flamme. Er fand das gleiche Spektrum, legte einige der schwächeren Banden an der stärker gebrochenen Seite fest und erweiterte dadurch das *A*-System bis zu  $v' = 8$ . Durch seine Experimente sicherte er noch mehr,

<sup>1)</sup> H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **6**, 522, 1912. — <sup>2)</sup> P. C. Mahanti, ZS. f. Phys. **68**, 114, 1931. — <sup>3)</sup> F. C. Connelly, Proc. Phys. Soc. **45**, 780, 1933.

daß SnO das aussendende Molekül sei. Er fand eine Störung des Schwingungsniveaus  $v' = 3$ . Abgesehen von diesen wichtigen neuen Ergebnissen beobachtete auch Connelly die Banden des *A*-Systems in Absorption; er wurde zu dem Schluß geführt, daß der untere Zustand des *A*-Systems der Grundzustand des Moleküls sei. Er bezweifelte aber das Vorhandensein des *B*- und *C*-Systems als Teile eines gesonderten Systems wegen der kleinen Zahl von Banden in jedem von ihnen und wegen ihrer geringen Intensität, obwohl das wirkliche Vorhandensein der Hauptbanden dieser Systeme von ihm bestätigt wurde. Er konnte sie auch nicht dem *A*-System eingliedern. Vor kurzem zeigte Howell<sup>1)</sup> durch den Vergleich der Spektren des SnS und des SnO, daß jenes mit *B* bezeichnete ohne Zweifel ein gesondertes System sei, wenn die Ähnlichkeit in den  $\omega_e''/\omega_e'$ -Werten das Anzeichen für eine gewisse Übereinstimmung zwischen den Energieniveaus dieser beiden Moleküle ist.

Inzwischen haben Loomis und Watson<sup>2)</sup> ein neues Bandensystem entdeckt, das im Zinnbogen unter reduziertem Sauerstoffdruck entsteht und eine große Zahl von Banden in der Gegend von  $\lambda 3100$  bis  $\lambda 2400$  besitzt. Sie bemerkten auch, daß die Bandenintensität der anderen drei Systeme stark vergrößert war. Durch eine Bestimmung der photographischen Intensitäten der Ultraviolettbanden fanden sie, daß die Condon-Parabel von weitem Typ ist, wie beim *A*-System. Das neue System besitzt dasselbe untere Niveau wie das *A*- und das *B*-System und wurde von Howell später als „*D*-System“ bezeichnet. Loomis und Watson sicherten auch qualitativ die Existenz des Sn-Isotopeneffektes insofern, als die Isotopenaufspaltung in den Strukturlinien der Banden in der erwarteten Gegend des Spektrums verschwindet und von der richtigen Größenordnung ist, wo sie beobachtet werden kann. Dies Ergebnis bestätigt die Richtigkeit nicht nur der Schwingungsanalyse, sondern auch die Identität des emittierenden Moleküls.

Obwohl wir also in der Deutung der Schwingungsstruktur der SnO-Banden ziemlich weit gekommen sind, ist unsere Kenntnis ihrer Rotationsstruktur nur wenig fortgeschritten. In der älteren Literatur hat van der Siepen einige der stärksten Banden des *A*-Systems mit einem 6,6 m-Gitter photographiert und sie aus zwei Serien von Linien bestehend gefunden. Loomis und Watson gewannen vom *D*-Bandensystem auch Spektrogramme großer Dispersion, fanden aber deren Struktur hoffnungslos

<sup>1)</sup> H. G. Howell, Proc. Roy. Soc. London (A) **153**, 683, 1936. — <sup>2)</sup> F. W. Loomis u. T. F. Watson, Phys. Rev. **45**, 805, 1934.

komplex infolge der Sn-Isotopen<sup>1)</sup>). Dies sind unsere einzigen Kenntnisse bezüglich der Struktur der SnO-Banden.

Eine Strukturanalyse ist jedoch wünschenswert, um daraus nützliche Kenntnisse über die Natur der Molekülzustände zu gewinnen, die an der Emission der verschiedenen Bandensysteme beteiligt sind, und um die wichtigeren Molekülkonstanten besser zu bestimmen, als dies allein aus der Schwingungsstruktur möglich ist. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist also eine Rotationsstrukturanalyse der *A*-Banden.

*Experimentelles.* Bei einer Durchsicht der früher mit dem 6-Fuß-Konkavgitter aufgenommenen Platten und aus den photographischen Intensitäten der Bandenköpfe, wie sie von Connelly geschätzt wurden, ergab sich, daß die Banden (2,0), (1,0), (0,0), (0,1) und (0,2) die intensivsten der *A*-Banden sind. Von diesen Banden wurden (1,0), (0,0) und (0,1), die bei  $\lambda$  3323,5 bzw. bei  $\lambda$  3388,2 und  $\lambda$  3484,4 liegen, für eine Untersuchung der Rotationsstruktur ausgewählt. Diese Auswahl gewährleistete auch eine Prüfung des Kombinationsprinzips.

Diese Banden wurden in der ersten Ordnung eines 21-Fuß-Konkavgitters, das nach Paschens Methode montiert war und 30000 Striche pro Zoll auf 6 Zoll abgerollter Oberfläche besitzt, aufgenommen. Die Dispersion betrug etwa 1,28 Å pro mm. Wie in der früheren Untersuchung war die Lichtquelle ein Kohlebogen in Luft, dessen untere positive Elektrode eine 5 cm tiefe und 5 mm weite Bohrung besaß, die mit chemisch reinem Zinn gefüllt war. Der Bogen brannte an 220 Volt Gleichstrom mit 4 Amp., wobei die Banden ihre größte Intensität besaßen. Beim Einsetzen des Bogens bildete sich an dem Rand der Bohrung ein Niederschlag von Zinnoxyd, so daß der Bogen nur zwischen dem geschmolzenen Zinn und der oberen Kohle brannte. Eine Belichtungsdauer von etwa vier Stunden war erforderlich, um gute Bandenaufnahmen zu erhalten. Damit eine gute Bestimmung der Bandenstruktur gewährleistet war, wurden Feinkorn-Photoplatten benutzt. Nur im Falle der (0,1)-Bande wurden auch Aufnahmen zweiter Ordnung gemacht. Als Vergleichsspektrum wurde das eines Pfund-Eisenbogens und als Standardlinien soweit wie möglich die von der International Astronomical Union empfohlenen Eisenlinien benutzt.

Die Strukturlinien wurden mit einem Gaertner-Komparator (M 1201 a) ausgemessen, der 0,001 mm abzulesen und 0,0001 mm zu schätzen gestattet. Bei jeder Bande wurde wenigstens viermal unabhängig voneinander die Ausmessung vorgenommen und in der üblichen Weise auf Wellenlängen

<sup>1)</sup> F. W. Aston, Nature 137, 613, 1936.

umgerechnet. In keinem Falle differierten die einzelnen Wellenlängendaten einer Linie um mehr als  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  von ihrem Mittelwert. Die Reduktion

auf Vakuumwellenzahlen wurde mit Hilfe von Kaysers „Schwingungszahlen“ vorgenommen. Für jede Bande wurden die Strukturlinien bis zur nächsten Bande derselben bzw. der nächsten Folge oder ein wenig darüber hinaus vermessen.

*Analyse der Bandenstruktur.* Schon aus den früheren mit mittlerer Dispersion gewonnenen und aus den Spektrogrammen Connelly's ging hervor, daß die Bandenköpfe dort, wo kein Überlappen der Struktur vorhanden ist, im allgemeinen seharf und einfach sind. Dieser Einfachcharakter der Köpfe zeigt, daß das Bandensystem einem Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen mit gleichem  $A$ -Wert entspricht. Außerdem sollten beim normalen SnO diese Zustände entweder Singulets oder Triplets sein. Sind die Elektronenzustände, die der Übergang verbindet, beide  $^1\Sigma$ -Zustände, so würde man erwarten, daß die Bandenstruktur nur zwei Zweige besitzt und daß beide Zweige in günstigen Fällen den Sn-Isotopeneffekt zeigen. Sind es jedoch  $^1\Pi$ - oder  $^1\Delta$ -Zustände, so müßte ein kurzer  $Q$ -Zweig auftreten und außerdem eine geringe Aufspaltung aller drei Zweige infolge der  $A$ -Verdopplung. Darüber hinaus ist die Möglichkeit von Tripletzuständen mit geringer Fall-b-Spinverdreibachung nicht ausgeschlossen bei dem in Frage kommenden in Emission oder Absorption beobachteten Übergang.

Fig. 1. (1,0)-Band bei  $\lambda 3323,5$  mit dem 21-Fuß-Gitter in erster Ordnung.



Die mit großer Dispersion gewonnenen Aufnahmen der untersuchten drei Banden zeigen, daß ihre Auflösung vollständig ist, mit Ausnahme von ein paar Linien nahe des Bandenkopfes, und daß die Banden hauptsächlich aus zwei Zweigen bestehen, wobei jeder Zweig infolge der hohen Temperatur der Lichtquelle ziemlich lang ist. In günstigeren Fällen, als sie die beigegebene Reproduktion der (1,0)-Bande zeigt, liegen die Linien der beiden Zweige so, daß sie enge Doublets bilden, die sich bei Annäherung an den Bandenkopf zu Singulets vereinen. In der (0,0)- und der (1,0)-Bande sind die Linien im allgemeinen leicht diffus. Daß dies nicht durch unaufgelöste  $A$ -Verdopplung,

noch durch Fall-b-Spinverdreifachung verursacht wird, wird dadurch klar, daß die Linien in der (1,0)-Bande auch dort lediglich scharf sind, wo die Isotopenaufspaltung klein oder verschwindend zu erwarten ist. Außerdem fanden wir, daß die Breite der diffusen Zonen, wo sie bestimmbar ist, sehr genau mit der berechneten Aufspaltung durch die häufigen Sn-Isotope übereinstimmt. Die Struktur der (0,1)-Bande (die in einer späteren Veröffentlichung reproduziert werden soll), zeigt weitere interessante Merkmale und ist auffällig kompliziert. Ein wenig weiter vom Bandenkopf sind die Linien beider Zweige, besonders in den Aufnahmen zweiter Ordnung, zumeist in drei Komponenten aufgespalten, deren relative photographische Intensitäten nach visueller Schätzung mit den Häufigkeitsverhältnissen der drei vorherrschenden Sn-Isotopen übereinstimmt. Die gefundene Verschiebung der beiden weniger gebrochenen gegenüber der stärksten Komponente jeder Gruppe ist auch in voller Übereinstimmung mit der Berechnung. Diese Befunde zeigen klar, daß kein Anzeichen für Fall-b-Spinverdreifachung der Strukturlinien spricht und man kann daher die Möglichkeit von Tripletzuständen für den betrachteten Übergang verneinen. Das Fehlen von beobachtbarer  $A$ -Verdopplung schließt ferner einen  $^4H \rightarrow ^4H$ -Übergang aus. Um zu entscheiden, ob  $^4A$ -Zustände mit latenter  $A$ -Verdopplung vorliegen, wurde eine systematische Suche nach kurzen  $Q$ -Zweigen in jeder Bande unternommen; es wurden jedoch keine gefunden. Man kann daher endgültig sagen, daß das betrachtete Bandensystem einem  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Übergang zugehört und daß die beiden ziemlich starken Linienserien jeder Bande nur der  $R$ - und  $P$ -Zweig sind.

Nach Aussortieren der beiden Hauptserien von Linien einer jeden Bande war der nächste Schritt, jede Serie zu identifizieren und den Linien Quantenzahlen zuzuweisen. Da die Banden nach Rot abschattiert sind, ist die Linienreihe, die am Kopf beginnt, offensichtlich der  $R$ -Zweig. Die Identifikation war nicht immer möglich, teils wegen der ungenügenden Auflösung in der Nähe des Kopfes, teils wegen des allmählichen Zusammenfallens der Linien beider Zweige. Ein wenig weiter vom Kopf kann man jedoch benachbarte Linien sicher identifizieren oder die Komponenten von Doublets durch visuelles Unterscheiden ihrer relativen photographischen Intensitäten als zum  $R$ - oder zum  $P$ -Zweig gehörig unterscheiden und so die Identität jeder Serie sichern. Wenn das geschehen ist, bleibt es nur eine Sache des Probierens, die richtige Kombination zwischen ihnen zu finden und dabei die einheitliche Zuordnung ihrer  $K$ -Zahlen zu erreichen.

Bekanntlich werden die Linien des *R*- und *P*-Zweiges theoretisch gegeben durch

$$R(K) = T'(K+1) - T''(K),$$

$$P(K) = T'(K-1) - T''(K),$$

so daß

$$A_2 T'(K) = R(K) - P(K),$$

$$A_2 T''(K) = R(K-1) - P(K+1).$$

In Übereinstimmung mit dem Kombinationsprinzip sollen alle Banden mit dem gleichen oberen Schwingungszustand eine Reihe untereinander gleicher Werte von  $A_2 T'(K)$  liefern; und ähnlich alle Banden mit dem gleichen unteren Schwingungszustand solch eine Reihe gleicher Werte von  $A_2 T''(K)$ .

Die Wellenzahlen der Linien zusammen mit ihren *K*-Zahlen für jede der analysierten Banden und die Werte von  $A_2 T'(K)$  sowie  $A_2 T''(K)$  sind in den Tabellen 1 bis 3 gegeben. Im Falle der (0,1)-Bande sind die gegebenen Wellenzahlen die der zum häufigsten Isotopenmolekül,  $^{120}\text{SnO}$ , gehörenden Linien. Sie stimmen mit den Messungen der in zweiter Ordnung gewonnenen Platten überein. Es geht aus den Angaben der Tabellen hervor, daß in keinem Falle Linien mit kleinem *K*-Wert beobachtet wurden. Dies ist hauptsächlich durch den Mangel an Auflösung und die schwachen Intensitäten nahe am Bandenkopf bedingt. Daher war es auch nicht möglich, eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme eines  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ -Überganges zu erhalten, und zwar durch das Kriterium der fehlenden Linien am Bandenursprung.

Tabelle 1. Struktur der (1, 0)-Bande bei  $\lambda 3323,5$ .

<i>K</i>	<i>R</i> ( <i>K</i> )	<i>P</i> ( <i>K</i> )	$A_2 T'(K)$ ( <i>v'</i> = 1)	$A_2 T''(K)$ ( <i>v''</i> = 0)	<i>K</i>	<i>R</i> ( <i>K</i> )	<i>P</i> ( <i>K</i> )	$A_2 T'(K)$ ( <i>v'</i> = 1)	$A_2 T''(K)$ ( <i>v''</i> = 0)
20	30064,28				29	30045,77			41,47
21	062,52				30	043,42	30006,67	36,75	42,82
22	060,69				31	040,91	002,95	37,96	44,32
23	058,79				32	038,28	29999,10	39,18	45,74
24	056,82				33	035,59	995,17	40,42	47,12
25	054,77				34	032,77	991,16	41,61	48,52
26	052,64				35	029,86	987,07	42,79	49,94
27	050,43				36	026,91	982,83	44,08	51,24
28	048,14				37	023,89	978,62	45,27	52,62

sch

$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 1$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )	$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 1$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )
38	30020,80	29974,29	46,51	54,12	73	29949,51	29761,20	88,31	102,67
39	017,52	969,77	47,75	55,48	74	942,87	753,39	89,48	104,02
40	014,21	965,32	48,89	56,82	75	936,14	745,49	90,65	105,37
41	010,80	960,70	50,10	58,22	76	929,32	737,50	91,82	106,72
42	007,32	955,99	51,33	59,61	77	922,49	729,42	93,07	108,07
43	003,79	951,19	52,60	61,00	78	915,41	721,25	94,16	109,50
44	000,08	946,32	53,76	62,47	79	908,32	712,99	95,33	110,77
45	29996,29	941,32	54,97	63,83	80	901,14	704,64	96,50	112,13
46	992,43	936,25	56,18	65,20	81	793,88	696,19	97,69	113,57
47	988,47	931,09	57,38	66,60	82	786,51	687,57	98,94	114,93
48	984,42	925,83	58,59	68,00	83	779,06	678,95	100,11	116,24
49	980,28	920,47	59,81	69,38	84	771,55	670,27	101,28	117,57
50	976,01	915,04	60,97	70,79	85	763,89	661,49	102,40	118,95
51	971,65	909,49	62,16	72,22	86	756,22	652,60	103,62	120,27
52	967,16	903,79	63,37	73,62	87	748,42	643,62	104,80	121,62
53	962,58	898,03	64,55	74,99	88	740,56	634,60	105,96	122,98
54	957,91	892,17	65,74	76,37	89	732,51	625,44	107,07	124,37
55	953,24	886,21	67,03	77,76	90	724,46	616,19	108,27	125,71
56	948,31	880,15	68,16	79,25	91	716,24	606,80	109,44	127,04
57	943,37	873,99	69,38	80,58	92	707,94	597,42	110,52	
58	938,35	867,73	70,62	82,00	93	699,56			
59	933,07	861,37	71,70	83,39	94	691,09			
60	927,87	854,96	72,91	84,77	95	682,54			
61	922,35	848,30	74,05	86,14	96	673,82			
62	916,71	841,73	74,98	87,55	97	665,01			
63	911,03	834,80	76,23	88,92	98	656,04			
64	905,25	827,79	77,46	90,33	99	647,15			
65	899,40	820,70	78,70	91,72	100	638,10			
66	893,47	813,53	79,94	93,12	101	628,79			
67	887,46	806,28	81,18	94,52	102	619,48			
68	881,44	798,95	82,49	95,92	103	610,01			
69	875,18	791,54	83,64	97,30	104	600,45			
70	868,89	784,14	84,75	98,60	105	590,82			
71	862,52	776,58	85,94	99,96	106	580,57			
72	856,06	768,93	87,13	101,32					

Tabelle 2. Struktur der (0, 0)-Bande bei  $\lambda 3388,2$ .

$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )	$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )
14	29500,48				24	29487,33	29457,33	30,00	34,59
15	499,48				25	485,63	454,37	31,26	36,04
16	498,37				26	483,85	451,29	32,56	37,43
17	497,27		25,11		27	481,91	448,20	33,71	38,80
18	496,06	29473,26	22,80	26,41	28	479,95	445,05	34,90	40,11
19	494,78	470,76	24,02	27,86	29	478,03	441,80	36,23	41,47
20	493,36	468,20	25,16	29,20	30	475,92	438,48	37,44	42,91
21	491,92	465,58	26,34	30,47	31	473,75	435,12	38,63	44,31
22	490,52	462,89	27,63	31,82	32	471,55	431,61	39,94	45,70
23	488,96	460,10	28,86	33,19	33	469,15	428,05	41,10	47,14

$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )	$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 0$ )
34	29466,73	29424,41	42,32	48,46	48	29423,67	29364,37	59,30	68,03
35	464,23	420,69	43,54	49,79	49	419,92	359,30	60,62	69,43
36	461,65	416,94	44,71	51,20	50	416,07	354,24	61,83	70,70
37	458,98	413,03	45,95	52,63	51	412,16	349,22	62,94	72,10
38	456,22	409,02	47,20	54,15	52	408,14	343,97	64,17	73,43
39	453,37	404,83	48,54	55,42	53	404,14	338,73	65,41	75,02
40	450,43	400,80	49,63	56,83	54	399,81	333,12	66,69	76,48
41	447,40	396,54	50,86	58,23	55	395,53	327,66	67,87	77,82
42	444,30	392,20	52,10	59,61	56	391,16	321,99	69,17	79,23
43	441,07	387,79	53,28	61,12	57	386,68	316,30	70,38	80,60
44	437,77	383,18	54,59	62,47	58	382,19	310,56	71,63	
45	434,38	378,60	55,78	63,71	59		304,65		
46	431,00	374,06	56,94	65,25	60		298,69		
47	427,33	369,13	58,20	66,63	61		292,64		

Tabelle 3. Struktur der (0, 1)-Bande bei  $\lambda 3484,4$ .

$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 1$ )	$K$	$R(K)$	$P(K)$	$J_2 T'(K)$ ( $v' = 0$ )	$J_2 T''(K)$ ( $v'' = 1$ )
16	28687,56				47	28628,70	28570,42	58,28	65,75
17	686,84				48	625,52	566,07	59,45	67,13
18	686,06				49	622,23	561,57	60,66	68,51
19	685,20				50	618,90	557,01	61,89	69,85
20	684,26	28658,96	25,30	28,48	51	615,48	552,38	63,10	71,26
21	683,24	656,72	26,52	29,82	52	611,95	547,64	64,35	72,67
22	682,14	654,44	27,70	31,22	53	608,32	542,81	65,51	74,04
23	680,97	652,02	28,95	32,58	54	604,66	537,91	66,75	75,40
24	679,72	649,56	30,16	34,00	55	600,84	532,92	67,92	76,82
25	678,38	646,97	31,41	35,38	56	596,97	527,84	69,13	78,19
26	676,96	644,34	32,62	36,75	57	593,00	522,65	70,35	79,56
27	675,46	641,63	33,83	38,15	58	588,94	517,41		
28	673,87	638,81	35,06	39,54	59	584,80	512,02		
29	672,22	635,92	36,30	40,95	60	580,54	506,59		
30	670,48	632,92	37,56	42,30	61	576,19	501,06		
31	668,68	629,92	38,76	43,70	62	571,76	495,43		
32	666,78	626,78	40,00	45,09	63	567,28	489,70		
33	664,82	623,59	41,23	46,50	64	562,68	483,88		
34	662,74	620,28	42,46	47,86	65		477,94		
35	660,60	616,96	43,64	49,26	66		471,91		
36	658,36	613,48	44,88	50,60	67		465,78		
37	656,08	610,00	46,08	51,96	68		458,82		
38	653,72	606,40	47,32	53,36	69		452,54		
39	651,26	602,72	48,54	54,76	70		446,26		
40	648,72	598,96	49,76	56,14	71		439,68		
41	646,07	595,12	50,95	57,49	72		433,00		
42	643,38	591,23	52,15	58,85	73		426,42		
43	640,58	587,22	53,36	60,23	74		419,64		
44	637,76	583,15	54,61	61,58	75		412,76		
45	634,81	579,00	55,81	62,96	76		405,78		
46	631,82	574,80	57,02	64,39	77		398,70		

*Berechnung der Molekülkonstanten.* Bekanntlich wird die Rotationsenergie eines Moleküls in einem  $^1\Sigma$ -Zustand gegeben durch

$$T(K) = B_e K(K+1) + D_e K^2(K+1)^2 + \dots$$

Und daraus die Kombinationsdifferenzen

$$\begin{aligned} A_2 T(K) &= T(K+1) - T(K-1) \\ &= 4 B_e (K+1/2) + 8 D_e (K+1/2)^3 + \dots, \end{aligned}$$

worin alle Ausdrücke, die klein gegen  $8 D_e (K+1/2)^3$  sind, fortgelassen wurden.  $B_e$  und  $D_e$  hängen von  $r$  in der nachstehenden Weise ab:

$$\begin{aligned} B_e &= B_e - \alpha (r+1/2) = B_0 - \alpha r, \\ D_e &= D_e + \beta (r+1/2) = D_0 + \beta r. \end{aligned}$$

Hier sind  $B_e$  und  $D_e$  die extrapolierten Werte von  $B_e$  und  $D_e$  für ein nicht-schwingendes und nicht-rotierendes Molekül.

Die Mittelwerte der Kombinationsdifferenzen  $A_2 T(K)$  wurden in den Fällen genommen, in denen mehr als eine Angabe für das einzelne Paar von Rotationsniveaus vorhanden war. Für jedes Schwingungsniveau wurden die Werte von  $A_2 T(K)$  als Funktion von  $K$  aufgetragen; die Punkte lagen sämtlich fast genau auf einer geraden Linie, wodurch gezeigt ist, daß der Einfluß von Gliedern höheren Grades von  $K$  vernachlässigbar ist. Die Neigung dieser Geraden ergab in allen Fällen eine gute Näherung für den Wert  $4 B_e$ .

Diese Zahlen für  $B_e$  wurden dann benutzt, um den Wert  $D_e$  aus einigen Angaben von  $A_2 T(K)$  näher zu bestimmen. Durch schrittweises Annähern und wiederholtes Probieren wurden die endgültigen Werte von  $B_e$  und  $D_e$  bestimmt. Da die  $\alpha$  und  $\beta$  aus der Variation der  $B_e$  und  $D_e$  bekannt waren, wurden die  $B_e$  und  $D_e$  berechnet.  $I_e$  und  $r_e$  wurden aus den folgenden Gleichungen erhalten:

$$I_e = \frac{27,66 \pm 0,04}{B_e} \cdot 10^{-46} \text{ g cm}^2,$$

$$r_e^2 = \frac{I_e \cdot (A_1 + A_2)}{1,649 \cdot A_1 \cdot A_2} \cdot 10^{24} \text{ cm}^2,$$

worin  $A_1$  und  $A_2$  die Atomgewichte der beiden das Molekül bildenden Atome sind.

Die folgenden Konstanten wurden dabei gewonnen:

*Molekülkonstanten*

des oberen ${}^1\Sigma$ -Zustandes	des unteren ${}^1\Sigma$ -Zustandes
$B'_1 = 0,303\,25 \text{ cm}^{-1}$ ,	$B''_1 = 0,347\,25 \text{ cm}^{-1}$ ,
$B'_0 = 0,308\,00$ ..	$B''_0 = 0,351\,75$ ..
$B'_e = 0,310\,38$ ..	$B''_e = 0,354\,00$ ..
$\alpha' = 0,004\,75$ ..	$\alpha'' = 0,004\,50$ ..
$D'_1 = -0,28 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,	$D''_1 = -0,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ,
$D'_0 = -0,34 \cdot 10^{-6}$ ..	$D''_0 = -0,24 \cdot 10^{-6}$ ..
$D'_e = -0,37 \cdot 10^{-6}$ ..	$D''_e = -0,26 \cdot 10^{-6}$ ..
$\beta' = 0,06 \cdot 10^{-6}$ ..	$\beta'' = 0,04 \cdot 10^{-6}$ ..
$I'_e = 89,111 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ,	$I''_e = 78,135 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ,
$r'_e = 1,956 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .	$r''_e = 1,832 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

Um die Richtigkeit der Berechnung der  $B_v$ - und  $D_v$ -Werte zu bestätigen, wurden die  $A_2 T(K)$  aus der theoretischen Gleichung für jeden Schwingungszustand berechnet und mit den Beobachtungen verglichen. Die Übereinstimmung der zwei Wertreihen war in jedem einzelnen Falle befriedigend. Um das zu zeigen, sind in den Tabellen 4 und 5 diese Zahlen für die Schwingungszustände  $v' = 0$  und  $v'' = 0$  zusammengestellt.

Tabelle 4. Vergleich der berechneten und beobachteten Kombinationsdifferenzen für  $v' = 0$ .

K	$\Delta_2 T'(K)$		beob. - ber. ( $\text{cm}^{-1}$ )	K	$\Delta_2 T''(K)$		beob. - ber. ( $\text{cm}^{-1}$ )
	beob.	ber.			beob.	ber.	
18	22,80	22,77	0,03	42	52,13	52,15	-0,02
19	24,02	24,00	0,02	43	53,32	53,37	-0,05
20	25,23	25,24	-0,01	44	54,60	54,58	0,02
21	26,43	26,46	-0,03	45	55,80	55,80	0,00
22	27,67	27,68	-0,01	46	56,98	57,02	-0,04
23	28,91	28,91	0,00	47	58,24	58,23	0,01
24	30,08	30,14	-0,06	48	59,38	59,44	-0,06
25	31,34	31,37	-0,03	49	60,64	60,65	-0,01
26	32,59	32,60	-0,01	50	61,86	61,87	-0,01
27	33,77	38,82	-0,05	51	63,02	63,08	-0,06
28	34,98	35,05	-0,07	52	64,26	64,29	-0,03
29	36,27	36,27	0,00	53	65,46	65,49	-0,03
30	37,50	37,50	0,00	54	66,72	66,70	0,02
31	38,70	38,72	-0,02	55	67,90	67,92	-0,02
32	39,97	39,95	0,02	56	69,15	69,12	0,03
33	41,17	41,17	0,00	57	70,37	70,32	0,05
34	42,39	42,39	0,00	58	71,58	71,53	0,05
35	43,59	43,62	-0,03	59	72,78	72,73	0,05
36	44,80	44,84	-0,04	60	73,95	73,93	0,02
37	46,02	46,06	-0,04	61	75,13	75,14	-0,01
38	47,26	47,27	-0,01	62	76,33	76,34	-0,01
39	48,54	48,49	0,05	63	77,58	77,53	0,05
40	49,70	49,72	-0,02	64	78,80	78,73	0,07
41	50,91	50,94	-0,03				

Tabelle 5. Vergleich der beobachteten und berechneten Kombinationsdifferenzen für  $v'' = 0$ .

K	$\Delta_2 T'' (K)$		beob. - ber. (cm <sup>-1</sup> )	K	$\Delta_2 T'' (K)$		beob. - ber. (cm <sup>-1</sup> )
	beob.	ber.			beob.	ber.	
17	25,11	24,61	0,50	55	77,79	77,76	0,03
18	26,41	26,02	0,39	56	79,24	79,15	0,09
19	27,86	27,43	0,43	57	80,59	80,53	0,06
20	29,20	28,82	0,38	58	82,00	81,93	0,07
21	30,47	30,23	0,24	59	83,39	83,32	0,07
22	31,82	31,64	0,18	60	84,77	84,69	0,08
23	33,19	33,03	0,16	61	86,14	86,08	0,06
24	34,59	34,44	0,15	62	87,55	87,47	0,08
25	36,04	35,85	0,19	63	88,92	88,85	0,07
26	37,43	37,25	0,18	64	90,33	90,23	0,10
27	38,80	38,65	0,15	65	91,72	91,62	0,10
28	40,11	40,05	0,06	66	93,12	93,01	0,11
29	41,47	41,46	0,01	67	94,52	94,38	0,14
30	42,87	42,85	0,02	68	95,92	95,76	0,16
31	44,32	44,26	0,06	69	97,30	97,15	0,15
32	45,72	45,66	0,06	70	98,60	98,52	0,08
33	47,13	47,05	0,08	71	99,96	99,90	0,06
34	48,49	48,46	0,03	72	101,32	101,28	0,04
35	49,87	49,86	0,01	73	102,67	102,65	0,02
36	51,22	51,25	- 0,03	74	104,02	104,03	- 0,01
37	52,63	52,65	- 0,02	75	105,37	105,40	- 0,03
38	54,14	54,06	0,08	76	106,72	106,78	- 0,06
39	55,45	55,46	- 0,01	77	108,07	108,15	- 0,08
40	56,83	56,85	- 0,02	78	109,50	109,52	- 0,02
41	58,23	58,25	- 0,02	79	110,77	110,90	- 0,13
42	59,61	59,65	- 0,04	80	112,13	112,26	- 0,13
43	61,06	61,04	0,02	81	113,57	113,63	- 0,06
44	62,47	62,44	0,03	82	114,93	115,00	- 0,07
45	63,77	63,84	- 0,07	83	116,24	116,36	- 0,12
46	65,23	65,24	- 0,01	84	117,57	117,73	- 0,16
47	66,62	66,62	0,00	85	118,95	119,10	- 0,15
48	68,02	68,02	0,00	86	120,27	120,47	- 0,20
49	69,41	69,42	- 0,01	87	121,62	121,82	- 0,20
50	70,75	70,80	- 0,05	88	122,98	123,19	- 0,21
51	72,16	72,20	- 0,04	89	124,37	124,55	- 0,18
52	73,53	73,59	- 0,06	90	125,71	125,91	- 0,20
53	75,01	74,98	0,03	91	127,04	127,27	- 0,23
54	76,43	76,37	0,06				

Eine Kontrolle der Genauigkeit der  $B_e$ - und  $D_e$ -Werte wird durch die theoretische Beziehung

$$\omega_e^2 = -4 B_e^3 / D_e$$

gegeben. Beim Einsetzen der Werte von  $B_e$  und  $D_e$  fanden wir  $\omega_e' = 577 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_e'' = 826 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind in genügend guter Übereinstimmung mit den aus der Schwingungsstrukturanalyse erhaltenen.

Eine weitere Prüfung erhält man aus der angenäherten Beziehung zwischen  $\omega_e$  und  $r_e$ , die von Morse<sup>1)</sup> gegeben wurde:

$$\omega_e \cdot r_e^3 = \text{const.}$$

Die Konstante ist gleich  $3000 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  für zweiatomige Moleküle mit etwa gleichen Atommassen. Da aber im vorliegenden Falle die Massen der Atome sehr ungleich sind, sollte die Konstante größer sein. Diese Bedingung ist erfüllt. Da  $\omega_e' = 578,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e'' = 821,9 \text{ cm}^{-1}$  und  $r_e' = 1,956 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  bzw.  $r_e'' = 1,832 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  ist, haben wir

$$\omega_e' \cdot r_e'^3 = 4332 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2,$$

$$\omega_e'' \cdot r_e''^3 = 5054 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

*Der Grundzustand von SnO.* Daß die Banden des *A*-Systems auch in Absorption vorhanden sind, zeigt deutlich, daß ihr unterer Zustand, auch der untere des *B*- und des *D*-Systems, der Grundzustand des SnO ist. Darüber hinaus zeigt die vorliegende Strukturanalyse der Banden, daß es ein  $^1\Sigma$ -Zustand ist. Das ist zu erwarten im Hinblick auf die gerade Zahl von Elektronen und abgeschlossenen inneren Schalen des Moleküls. Analog ähnlichen Molekülen sollte der Grundzustand als aus Sn ( $^3P$ ) und O ( $^3P$ ) bestehend angesehen werden. Es ist ferner zu bemerken, daß die Grundzustände der anderen homologen Monoxydmoleküle derselben Gruppe im periodischen System sämtlich  $^1\Sigma$ -Zustände sind. Ebenso ist der Wert des Kernabstandes für den Grundzustand des SnO von der richtigen Größenordnung, wie ein Vergleich der in Tabelle 6 gegebenen Daten zeigt. Im

Tabelle 6. Vergleich homologer Moleküle.

Molekül	$r_e'' \cdot 10^8 \text{ cm}$	$\omega_e'' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\omega_e'' \cdot r_e''^3 \cdot 10^{24} \text{ cm}^2$
CO	1,13 <sup>2)</sup>	2169,3 <sup>2)</sup>	3130
SiO	1,51 <sup>3)</sup>	1242,0 <sup>3)</sup>	4276
GeO	(1,65) <sup>4)</sup>	985,7 <sup>4)</sup>	(4408)
SnO	1,83	821,9 <sup>5)</sup>	5054
PbO	1,92 <sup>6)</sup>	722,3 <sup>7)</sup>	5112

<sup>1)</sup> P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — <sup>2)</sup> C. P. Snow u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 462, 1929. — <sup>3)</sup> P. G. Saper, Phys. Rev. **42**, 498, 1932. — <sup>4)</sup> A. K. Sen Gupta, ZS. f. Phys. **105**, 487, 1937; R. W. Shaw, Phys. Rev. **51**, 12, 1937; W. Jevons, L. A. Bashford u. H. V. A. Briscoe, Proc. Phys. Soc. **49**, 543, 1937. — <sup>5)</sup> P. G. Mahanti, l. c.; F. C. Connelli, l. c.; F. W. Loomis u. T. F. Watson, l. c. — <sup>6)</sup> A. Christy u. S. Bloomenthal, Phys. Rev. **35**, 46, 1930. — <sup>7)</sup> S. Bloomenthal, Phys. Rev. **35**, 34, 1930.

Falle des  $\text{GeO}$  sind noch keine Angaben aus der Strukturanalyse seiner Bande vorhanden, der Wert von  $r_e$  wurde daher aus der Streuung von Röntgenstrahlen durch kristallines  $\text{GeO}$  nach Warran<sup>1)</sup> eingesetzt.

Aus dieser Tabelle kann ferner ersehen werden, daß  $\omega_e r_e^3$  zunimmt mit wachsendem Unterschied zwischen den Massen der beiden molekülbildenden Atome.

In Vorbereitung befindet sich eine quantitative Bestimmung des Isotopeneffektes der Strukturlinien jener  $A$ -Banden, die an der langwelligen Seite des Systemursprungs liegen und geeigneter sind für eine derartige Untersuchung. Sie wird in Kürze erscheinen. Ferner ist eine spätere Strukturanalyse der  $D$ -Banden in Aussicht genommen.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh für die Gewährung aller Erleichterungen bei der Fertigstellung dieser Untersuchung sowie für sein Interesse und seine nützliche Kritik während ihres Fortganges.

*Calcutta* (Indien), Spektroskopisches Forschungslaboratorium der Universität, Institut für angewandte Physik.

<sup>1)</sup> B. E. Warran, Phys. Rev. **45**, 657, 1934.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

## Über die dielektrischen Nachwirkungerscheinungen in festen Nichtleitern.

Von **G. M. Voglis** in München.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1938.)

Es wird eine Apparatur angegeben, die die dielektrischen Nachwirkungsströme in festen Dielektriken im Zeitintervall  $10^{-2}$  bis  $10^3$  sec nach Anlegen einer Gleichspannung zu messen gestattet. Die Lade- und Rückstromkurven werden für vier Dielektriken (Wachs, Glimmer, Glas, Kerafar U) angegeben. Bei Glimmer werden ferner Superpositionsprinzip, Spannungsabhängigkeit, Kommutierung, Beeinflussung des Rückstromverlaufs durch die Ladedauer untersucht. Zum Schluß wird eine Probeanordnung angegeben, deren experimentelle Untersuchung gewisse Aufschlüsse über das Wesen der Vorgänge gibt.

### *I. Einleitung.*

Das eigentümliche Verhalten der festen Dielektriken (zeitliche Veränderung des Stromes, Auftreten des Rückstromes) bildete den Ausgangspunkt der Untersuchungen verschiedener Forscher. Schon um die Jahrhundertwende untersuchte Curie<sup>1)</sup> eine Reihe von festen Dielektriken auf ihr Verhalten beim Anlegen eines elektrischen Feldes und fand, daß die zeitliche Abhängigkeit des Stromes durch ein Gesetz der Form  $i = A(t/T)^{-n}$ , wobei  $A$ ,  $T$  und  $n$  Konstanten sind, darstellbar ist. Es seien weiterhin die Arbeiten von Schweidler<sup>2)</sup> und Curtis<sup>3)</sup> erwähnt, die die Resultate der Curieschen Untersuchungen bestätigten. Allen diesen Arbeiten gemeinsam ist die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes des Stromes bei Anlegen einer Gleichspannung über etwa zwei Zehnerpotenzen der Zeit ( $t >$  etwa 10 sec). Es erschien daher von Interesse festzustellen, ob dieses Gesetz auch für größere Intervalle Gültigkeit besitzt, oder ob es nur eine erste Näherung für eine relativ kleine Zeitspanne darstellt. Abweichungen von diesem Gesetz werden jedenfalls bei sehr kleinen Argumenten ( $t/T$ ) zu erwarten sein, da der Strom sonst unwahrscheinlich große Werte annehmen müßte. Man wird daher bestrebt sein, die bereits vorliegenden Untersuchungen durch Messungen bei kurzen Zeiten zu ergänzen.

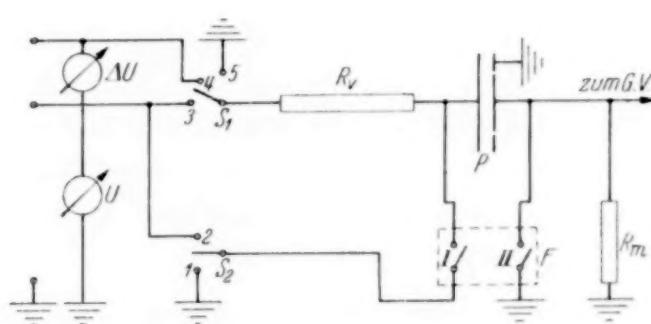
In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur angegeben, die gestattet, den Strom bereits  $10^{-2}$  sec nach Anlegen der Spannung an die Probe

<sup>1)</sup> J. Curie, Ann. chem. phys. **6**, 17, 1889, **18**, 203, 1889; — <sup>2)</sup> E. von Schweidler, Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907. — <sup>3)</sup> H. L. Curtis, Phys. Rev. **34**, 154, 1912.

zu messen und seine zeitliche Abhängigkeit bei einmaliger elektrischer Beanspruchung bis  $10^3$  sec, d. h. über finf Zehnerpotenzen der Zeit zu verfolgen.

## II. Die Meßanordnung.

a) *Die Meßschaltung.* Das Prinzip der Meßschaltung besteht darin, daß der zu messende Strom einem Widerstand  $R_m$  (Fig. 1) zugeführt wird. Der erzeugte Spannungsabfall wird einem Gleichstromverstärker (G. V.) zugeleitet und dessen Anodenstromänderung mit Hilfe eines Galvanometers



	Anfangsstellungen	Übergangsumschaltungen in ihrer Reihenfolge	Endstellungen nach Betätigung von $F$
Ladestrom	$S_2$ auf 1, $S_1$ auf 3 I, II geschlossen		$S_2$ auf 1, $S_1$ auf 3 I, II offen
Rückstrom	$S_2$ auf 1, $S_1$ auf 3 I, II offen	$S_2$ auf 2, I, II werden geschlossen, $S_1$ auf 5	$S_2$ auf 2, $S_1$ auf 5 I, II offen
Spannungserhöhung	$S_2$ auf 1, $S_1$ auf 3 I, II offen	$S_2$ auf 2, I, II werden geschlossen, $S_1$ auf 4	$S_2$ auf 2, $S_1$ auf 4 I, II offen

Fig. 1. Prinzip der Meßschaltung.

gemessen. Es wird später gezeigt, daß man bei richtiger Bemessung des Meßwiderstandes und genügend kleiner Einstellzeit des Meßinstrumentes, die Leitfähigkeitsströme  $10^{-2}$  sec nach Anlegen der Spannung erfassen kann.

Bei diesen kurzen Zeiten zwischen Anlegen der Spannung und Beginn der Messung muß Sorge dafür getragen werden, daß der „geometrische Strom“, der zur Aufladung der Kapazität der Probe  $P$  auf die Spannung  $U$  dient, nicht mitgemessen wird. Dies geschieht mit Hilfe eines Momentenschalters (Helmholtzsches Pendel)  $F$ , dessen Kontakte I und II in der Aufangsstellung geschlossen sind. Durch Herunterfallen eines Gewichtes wird zuerst Kontakt I und nach  $4 \cdot 10^{-4}$  sec<sup>1)</sup> Kontakt II geöffnet. Es ist aus der Schaltung ersichtlich, daß bei geeigneter Dimensionierung des

<sup>1)</sup> Diese Zeit wird im folgenden als Verzögerungszeit des Momentschalters bezeichnet.

Vorwiderstandes  $R_v$ , der geometrische Strom gegenüber dem auftretenden Leitfähigkeitsstrom vernachlässigbar klein gemacht werden kann. Die Meßschaltung ist ferner mit zwei Schaltern  $S_1$  und  $S_2$  versehen, die das Verhalten der Probe beim Kurzschluß (nach erfolgter Aufladung) sowie bei Erhöhung und Kommutierung der Spannung zu untersuchen gestatten. In Fig. 1 sind die benötigten Umschaltungen angegeben, die einen momentanen Übergang von einem Spannungszustand zum anderen ermöglichen, bei gleichzeitiger Beseitigung der störenden Wirkung des jeweiligen geometrischen Stromes.

Der Fall  $\Delta U = -2U$  entspricht der Kommutierung.

Die Spannungen  $U$  und  $\Delta U$  wurden mit zwei  $10\Omega$ -Instrumenten gemessen. Als Spannungsquelle diente eine Hochspannungsbatterie.

Die Verzögerungszeit des Momentschalters wurde nach der üblichen Methode der Entladung eines Kondensators über einen Widerstand bestimmt.

*b) Der Gleichstromverstärker.* Die bei Aufbau und Dimensionierung des Gleichstromverstärkers zugrunde gelegten Gesichtspunkte waren: Möglichst hohe Nullpunktikonstanz und Spannungsempfindlichkeit. Es ist bekannt, daß die unvermeidlichen Spannungsschwankungen der Heizbatterie Anodenstromschwankungen hervorrufen, die sich bei einer Kompensierung des Anodenstromes in hohem Maße bemerkbar machen. Mit steigender Empfindlichkeit des zur Kompensierung des Anodenstromes dienenden Instruments wird wohl die Spannungsempfindlichkeit der Anordnung erhöht, aber auch die Schwankungen vergrößert. Strebt man also eine hohe Empfindlichkeit an, so ist es erforderlich, die Wirkung der Heizspannungsschwankungen zu unterdrücken.

Die bekannten Brückenschaltungen<sup>1)</sup> ermöglichen eine so gut wie vollkommene Kompensierung der Heizstromschwankungen, haben aber den Nachteil eines durch die Schaltung selbst bedingten Empfindlichkeitsverlustes. Eine einfache Rechnung zeigt nämlich, daß im günstigsten Falle die Steilheit der Röhre nur zur Hälfte ausgenutzt wird. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurde eine Schaltung ausgearbeitet, die trotz einer ausreichenden Nullpunktikonstanz eine Vervierfachung der Empfindlichkeit gegenüber der einfachen Brückenschaltung ergibt. Sie beruht auf dem Prinzip der bei Raumladegitterröhren verwendeten Gleichstromrückkopplung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Brentano, ZS. f. Phys. **54**, 571, 1929. — <sup>2)</sup> Die einfache Rückkoppelschaltung ist wegen der nicht kompensierten Heizstromschwankungen nicht geeignet.

In Fig. 2 wird die Schaltung angegeben. 1 und 2 sind zwei in Gegentakt geschaltete Raumladegitterröhren der Type T 114. Röhre 1 ist die Meßröhre, Röhre 2 die Kompensationsröhre.

Im Raumladegitterstromkreis beider Röhren ist je ein Rückkoppelwiderstand  $R_{r_1}, R_{r_2}$  geschaltet. Sie dienen 1. dazu, die Empfindlichkeit in bekannter Weise zu steigern, und 2. die störende Wirkung der Heizstromschwankungen zu kompensieren. Dies geschieht durch Veränderung des Rückkoppelwiderstandes der Kompensationsröhre  $R_{r_2}$ . Trägt man nämlich den Ausschlag des Galvanometers in Abhängigkeit vom Heizstrom auf,

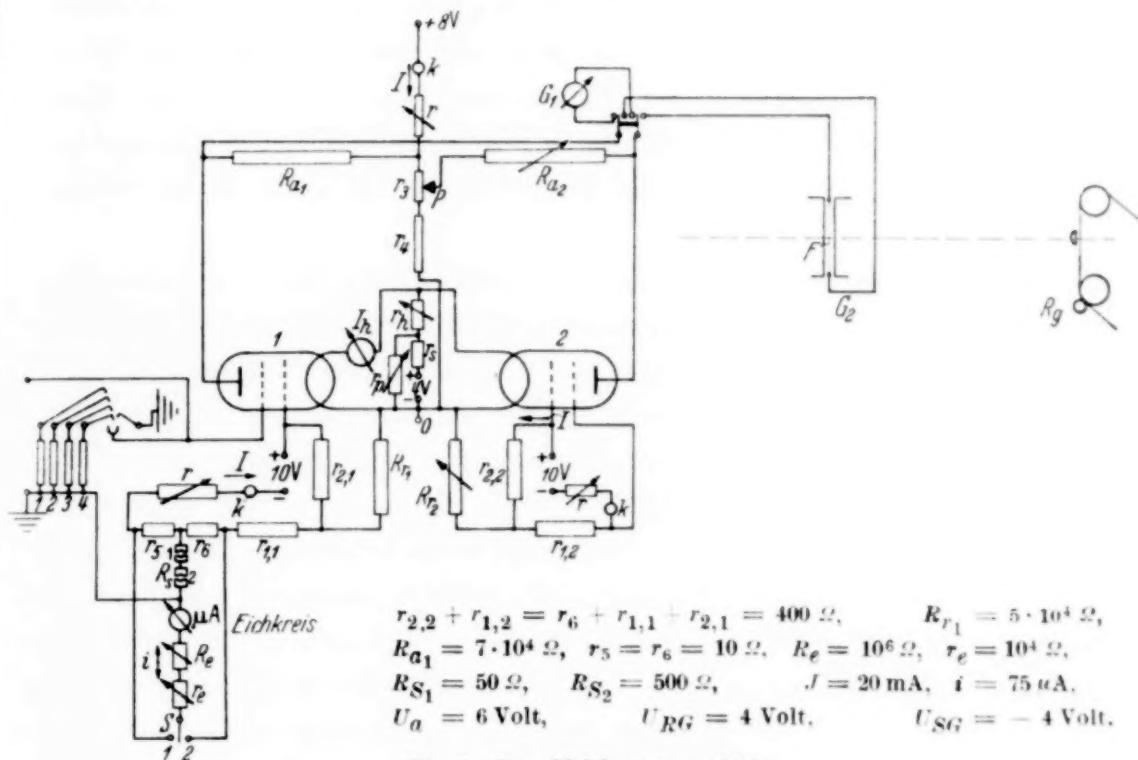


Fig. 2. Der Gleichstromverstärker.

so durchläuft die Kurve ein Minimum, das sich bei Veränderung des Rückkoppelwiderstandes verschiebt. Es wurde nun derjenige Wert des Widerstandes eingestellt, bei dem die Lage des Minimums mit der Betriebsheizstromstärke zusammenfällt. In dieser Lage sind Heizstromschwankungen kompensiert.

Die resultierende Steilheit der Meßröhre mit Rückkopplung betrug  $3 \cdot 10^{-5}$  Amp./Volt und war viermal größer wie die bei der einfachen Brückenschaltung höchsterzielbare Steilheit.

Für die rasch veränderlichen Vorgänge wurde das große elektromagnetische Saitengalvanometer der Firma Edelmann als Anzeigegerät verwendet. Es ist in Fig. 2 schematisch dargestellt.  $F$  ist ein  $1.2 \mu$  dicker vergoldeter Quarzfaden von etwa  $5000 \Omega$  Widerstand und 12 cm Länge,

Durch Veränderung seiner mechanischen Spannung (Richtkraft) wird die Einstellzeit auf die gewünschte Größe gebracht. Der Ausschlag der Saite wird mit Hilfe eines Mikroskops 1000fach vergrößert und ihre Bewegung mittels einer elektrisch angetriebenen Registriervorrichtung  $R_g$  photographisch aufgenommen. Bei einem Abstand von 1 m zwischen  $G_2$  und  $R_g$  (Fig. 2) war die Empfindlichkeit  $7,2 \cdot 10^{-9}$  Amp./mm und die Zeitkonstante der Bewegung der Saite  $3,4 \cdot 10^{-3}$  sec, so daß man in Verbindung mit dem Gleichstromverstärker eine Spannungsempfindlichkeit (bezogen auf das Gitter der Meßröhre) von  $2,4 \cdot 10^{-4}$  Volt/mm erzielen konnte.

Waren die Vorgänge mit der Zeit langsam veränderlich, so wurde Galvanometer  $G_1$  (H & B  $T = 10$  sec, Stromempfindlichkeit  $1,2 \cdot 10^{-9}$  Amp. pro mm) als Anzeigegerät verwendet. Bei seiner größeren Empfindlichkeit war auch die Spannungsempfindlichkeit der Anordnung entsprechend größer ( $4,0 \cdot 10^{-5}$  Volt/mm, wirksame Steilheit  $3 \cdot 10^{-5}$  Amp. pro Volt).

Es sei vorausgeschickt, daß sowohl Leitfähigkeitsströme als auch ihre zeitliche Änderung,  $10^{-2}$  sec nach Anlegen der Spannung etwa  $10^4$ mal größer waren als ihre Werte nach  $10^3$  sec, so daß während der Messung eine Vergrößerung der Empfindlichkeit und eine Verkleinerung der Registriergeschwindigkeit notwendig war. Ersteres wird durch Veränderung der Meßwiderstände, letzteres durch Regulierung der Umdrehungszahl des Antriebsmotors der Registriervorrichtung vorgenommen. Widerstände 1, 2, 3, 4 (Größenordnungen  $10^7$ ,  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$   $\Omega$ ) waren bei Beginn der Messung parallelgeschaltet und wurden der Reihe nach aus der Parallelschaltung herausgenommen. Es wurde ferner eine automatische Relaischaltung verwendet, die mit der Registriervorrichtung elektrisch so gekoppelt war, daß sie bei einer Inbetriebnahme derselben anzusprechen begann und folgende Funktionen, ihrer zeitlichen Reihenfolge nach, auslöste:

1. Betätigung des Momentschalters und damit Anlegen der Spannung an die Probe.
2. Nach 0,3 sec Vergrößerung der Empfindlichkeit durch Ausschaltung des Widerstandes 1 (Fig. 2).
3. Nach 1,2 sec Herabsetzung der Registriergeschwindigkeit auf ihren  $30$ . Teil und gleichzeitige Verminderung der Lichtintensität durch Abblenden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Maßnahme hat sich zur Vermeidung einer Überstrahlung der Saite als notwendig erwiesen.

Die in der Anordnung verwendeten Relais waren mittels Öldämpfung stark gedämpft. Ihre Ansprechzeit wurde durch Regulierung der angelegten Spannung eingestellt.

Sämtliche weiteren Schaltungen wurden von Hand aus vorgenommen.

Zur Bestimmung der Stromempfindlichkeit des Verstärkers war eine genaue Kenntnis der Werte der Meßwiderstände erforderlich. Der Gleichstromverstärker gibt in Verbindung mit dem Saitengalvanometer die Möglichkeit, die Widerstände zu bestimmen, wobei die an diese angelegten Spannungen den bei der Messung vorkommenden Spannungsabfällen gleichgemacht wurden (1 bis  $2 \cdot 10^{-2}$  Volt).

Ein bernsteinisolierte Kondensator von 100 bis 1200 cm wird aufgeladen und über den zu messenden Widerstand entladen. Die zeitliche Abhängigkeit der Kondensatorspannung wird mit Hilfe des Gleichstromverstärkers registriert und daraus der Meßwiderstand bestimmt.

### III. Verzerrungen, Störungen und ihre Beseitigung.

a) *Störungen bei kurzen Zeiten.* Nach den Ausführungen des Abschnittes IIa, S. 53, wird dem Vorwiderstand  $R_v$  ein solcher Wert gegeben, daß nach der Verzögerungszeit der theoretisch auftretende geometrische Strom gegenüber dem Leitfähigkeitsstrom vernachlässigt werden kann.

Um diese Behauptung auch experimentell zu prüfen, wurde die Probe durch einen bernsteinisierten, mit Schuttring versehenen Luftkondensator gleicher Kapazität ersetzt und untersucht, inwiefern bei Anlegen der Spannung mit Hilfe des Momentschalters der Verstärker einen Strom anzeigt. Trifft die obenerwähnte Behauptung zu, so muß mit Rücksicht auf die verschwindende Leitfähigkeit der Luft das Anzeigegerät nach wie vor stromlos bleiben. Das Experiment zeigt aber, daß trotzdem mit der Zeit abklingende „Störströme“ auftreten können, die unter Umständen ein Vielfaches der Leitfähigkeitsströme ausmachen und damit eine Fälschung der Meßresultate herbeiführen. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß diese Störströme dem Widerstand  $R_v$  und der Kapazität  $C$  direkt proportional sind, während man theoretisch bei einer Verkleinerung von  $R$  bzw.  $C$  auf  $R_v/n$  bzw.  $C/n$  eine Verminderung des geometrischen Stromes  $i$  auf  $i/e^n$  zu erwarten hätte.

Diese Erscheinung hat folgende Ursachen:

1. Die Isolatoren, welche die spannungsführenden Teile der Apparatur tragen, besitzen einen zeitlich veränderlichen Widerstandswert: Der Isolationswiderstand ist kurz nach Einschalten der Spannung relativ klein

und nimmt mit der Zeit zu, so daß zeitlich veränderliche Isolationsströme fließen, die durch ihren über den Widerstand  $R_v$  (Fig. 1) erzeugten Spannungsabfall eine zeitliche Veränderung der an Kondensator liegenden Spannung und damit einen Strom hervorrufen. Zur Beseitigung dieser Störungsquelle wurden verschiedene Stoffe auf ihr Verhalten untersucht, wobei sich Bernstein als sehr brauchbar erwies. Sein Isolationsvermögen ist auch bei kurzen Zeiten so groß, daß keine nennenswerten Störausschläge durch ihn verursacht werden.

2. Befindet sich die Meßleitung in der Nähe eines Isolators, so können seine Oberflächenladungen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes sich in Bewegung setzen und in ersterer einen Strom influenzieren. Er kann prinzipiell je nach der geometrischen Konfiguration und der Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Isolators beide Richtungen haben im Gegensatz zu den unter 1. auftretenden Störungen, die, wie eine einfache Überlegung zeigt, immer in der Richtung der Spannung auftreten<sup>1)</sup>.

Ein wirksames Mittel gegen die Wirkung der Oberflächenladungen ist die Abschirmung. Die Meßleitung wurde sorgfältig gegen alle Teile der Apparatur abgeschirmt und es wurde ferner dafür gesorgt, daß kein Isolationsteil derselben einem elektrischen Felde ausgesetzt wird.

3. Eine weitere Störungsquelle, die bei kurzen Zeiten größere Leitfähigkeitsströme vortäuschen kann, besteht darin, daß der durch den Vorwiderstand  $R_v$  (Fig. 1) fließende Strom (Strom durch die Probe plus Oberflächenstrom) eine Veränderung der an der Probe liegenden Spannung und hiermit Verschiebungsströme verursacht. Zur Herabsetzung dieser Wirkung wurde der Kriechweg — Schutzring—Gegenelektrode — möglichst lang gewählt und experimentell untersucht, ob die auf solche Art erzeugten Verschiebungsströme größtenteils gegenüber dem zu messenden Strom ins Gewicht fallen. Dies geschah in folgender Weise. Der Schutzring wurde mit der Meßelektrode leitend verbunden und der Gesamtstrom wie normal registriert. Wenn sein Wert zur Zeit  $t = i$  ist, so beträgt die an der Probe liegende Spannung  $E = U - i R_v$  und der Verschiebungsstrom

$$i_v = C \frac{dE}{dt} = -C R_v \frac{di}{dt}.$$

Da der Strom  $i$  mit der Zeit abnimmt, ist  $di/dt < 0$  und  $i_v > 0$ , d. h. in Richtung der Spannung. Die Größen  $C$ ,  $R_v$  waren bekannt und aus der Registrierung wurde der größte auftretende Wert von  $di/dt$  ermittelt:

<sup>1)</sup> Man kann diese Erscheinung zum Studium von Oberflächenladungen auf Isolatoren benutzen.

hieraus läßt sich der größte Wert von  $i_e$  berechnen. Es zeigt sich, daß bei Trocknung der Probe mit  $P_2O_5$  dieser Strom weniger als 1% des Leitfähigkeitsstromes beträgt, so daß auch diese Störungsquelle keiner weiteren Berücksichtigung bedarf.

b) *Verzerrungen bei kurzen Zeiten.* 1. *Durch die Meßschaltung.* Die unter IIIa, 3, S. 58 erwähnten Umstände können, wie ersichtlich, auch Spannungsänderungen an der Probe, bedingt durch Spannungsabfall an  $R_p$ , Verschiebungsströme hervorrufen, die das Stromzeitbild verzerrn. Es ist also von Wichtigkeit, die Bedingungen für eine verzerrungsfreie Messung festzustellen.

In Fig. 3 bedeuten:  $e_m$  die Meßspannung,  $C_p$  Kapazität der Probe,  $R_p$  Widerstand der Probe,  $C_m$  Kapazität der Meßleitung gegen die Umgebung,  $e_p$  Spannung an der Probe,  $\alpha$  der Ausschlag,  $R_m$  Meßwiderstand.

Der Widerstand  $R_r$  in Fig. 1 ( $10^5 \Omega$ ) wird gegenüber dem  $R_m$  ( $1 \cdot 10^7 \Omega$ ) vernachlässigt.

Es gilt

$$i = \frac{e_p}{R_p} + C_p \frac{de_p}{dt} = \frac{e_m}{R_m} + C_m \frac{de_m}{dt}, \quad U = e_p + e_m,$$

und die Differentialgleichung für  $e_m$  folgt zu

$$R_m C \frac{de_m}{dt} + e_m - \frac{U}{R_p} \cdot R_m = 0, \quad C_m + C_p = C,$$

wobei  $1/R_p$  gegen  $1/R_m$  ( $R_p/R_m \approx 10^4$ ) vernachlässigt wurde. Es ist aber

$$\frac{U}{R_p} \cdot R_m = e_{\text{ soll}},$$

womit

$$e_{\text{ soll}} - e_m = R_m C \frac{de_m}{dt},$$

und der relative Fehler ergibt sich zu

$$f = \frac{e_{\text{ soll}} - e_m}{e_{\text{ soll}}} = \frac{R_m C \frac{de_m}{dt}}{e_{\text{ soll}}} \approx \frac{R_m C \frac{de_m}{dt}}{e_m} = \frac{R_m C \frac{d\alpha}{dt}}{\alpha},$$

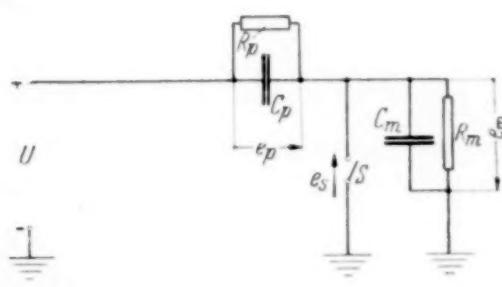


Fig. 3. Ersatzschema der Meßschaltung.

wobei in erster Näherung (bei kleinem  $f$ )  $\alpha_{\text{soil}} = e_m$  gesetzt wurde. Daraus ergibt sich der maximale Fehler zu

$$f_{\text{max}} = \frac{R_m C \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{max}}}{\alpha}$$

oder

$$R_m = \frac{f_{\text{max}} \alpha}{C \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{max}}}.$$

Durch eine orientierende Messung wurden die bei einer bestimmten Spannung auftretenden Werte  $\alpha$  und  $(d\alpha/dt)_{\text{max}}$  bestimmt und nachgeprüft, ob der dabei verwendete Meßwiderstand kleiner war als der durch die Formel berechnete. So war z. B. bei einer Glimmerprobe  $R_m = 1,0 \cdot 10^7 \Omega$   $U = 200$  Volt,  $\alpha = 42$  mm und  $(d\alpha/dt)_{\text{max}} = 750$  mm/sec. Für  $f_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-2}$  und  $C = 1,1 \cdot 10^{-10}$  Farad beträgt  $R_m = \frac{42 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{1,1 \cdot 10^{-10} \cdot 750} = 1,02 \cdot 10^7 \Omega$ ,

also mehr als der bei der Messung verwendete. Da die Leitfähigkeit auch bei Spannungen von 100 Volt untersucht wurde, war es notwendig, den Widerstand  $R_m$  zu verdoppeln, um den gleichen Ausschlag zu erhalten. Dabei wurde der Fehler mit Hilfe des obigen Ausdruckes für  $f$  rechnerisch berücksichtigt.

**2. Verzerrungen durch die Galvanometersaite.** Bei den Ausführungen des vorigen Abschnittes wurden die durch die Meßschaltung bedingten Verzerrungen untersucht, wobei stillschweigend das Meßinstrument (zur Messung von  $e_m$ ) als trägeheitslos vorausgesetzt wurde. Da als solches das Saitengalvanometer (in Verbindung mit dem Gleichstromverstärker) verwendet wurde, schien es von Wichtigkeit zu untersuchen, in welcher Weise die Bewegung des Fadens eine Fälschung der Meßresultate bewirken könnte.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die Bewegungsgleichung der Saite untersucht, bei einer plötzlichen Stromänderung. Dabei zeigt sich, daß der Bewegungsvorgang sich mit genügender Genauigkeit durch die Gleichung

$$\alpha = A (1 - e^{-t/T})$$

darstellen läßt, d. h. die Bewegung des Fadens ist so stark gedämpft und die Masse so klein, daß die Beschleunigungszeit gegenüber  $T$  vernachlässigbar klein ist und damit in erster Näherung die Bewegungsgleichung durch die Beziehung

$$\frac{D}{R} \frac{d\alpha}{dt} + \alpha = \frac{K}{R} J(t) = \alpha_{\text{soil}}$$

ersetzt werden kann.  $T$  läßt sich zu  $3,4 \cdot 10^{-3}$  sec bestimmen, woraus man den Sollwert des Ausschlages ( $\alpha_{\text{ soll}} = \alpha_{\text{ gemessen}} + T \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ ,  $T = \frac{D}{R}$ ) ermitteln kann. Das Korrektionsglied  $T \cdot \frac{d\alpha}{dt}$  wurde hauptsächlich im Gebiet  $10^{-2} - 10^{-1}$  sec berücksichtigt. Bei größeren Zeiten ist  $\frac{d\alpha}{dt}$  so klein, daß  $T \frac{d\alpha}{dt}$  gegenüber  $\alpha$  vernachlässigt werden kann.

*3. Störungen bei langen Zeiten.* Als zwei weitere Störungsquellen, die bei langen Zeiten (kleine Leitfähigkeitsströme) von Bedeutung sein können, sind 1. der Widerstand zwischen Schutzring und Meßelektrode und 2. die Luftfeuchtigkeit zu betrachten. Erstere kann bei zu kleinem Widerstand gegenüber dem Meßwiderstand kleinere Ströme vortäuschen, letztere bei zu großen Abständen zwischen Schutzring und Meßelektrode (Ausbildung von Tangentialfeldstärken) eine Vergrößerung der Ströme bewirken. Beide Störungsquellen wurden experimentell eingehend untersucht und festgestellt, daß bei Trocknung des Meßgefäßes mit  $P_2O_5$  ihre störende Wirkung praktisch unterdrückt wird. Aus diesem Grunde wurden die im folgenden beschriebenen Messungen sämtlich mit Trocknung durchgeführt.

#### IV. Herstellung der Proben und Meßgefäß.

Zur Untersuchung gelangten vier dielektrische Substanzen: Bienenwachs, Glimmer, Glas und ein keramischer Stoff.

Das Bienenwachs wurde von der Firma „Gautsch“ in München bezogen und mittels Papierfilters dreifach filtriert. Zur Herstellung der Bienenwachsprobe wurde eine Anordnung konstruiert, die eine sehr langsame Abkühlung des im flüssigen Zustand eingebrachten Wachses ermöglichte. Sie gestattete außerdem, den den Meßkondensator umgebenden Raum zu evakuieren und damit die im flüssigen Wachs vorhandenen Gase zu entfernen. Die fertige Probe ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Als Elektrodenmaterial wurde Kupfer verwendet. Der Elektrodenabstand betrug 1 mm.

Die Glimmerproben wurden von der Fa. Jaroslaw, Berlin, zur Verfügung gestellt. Ihre Größe betrug  $40 \times 40$  mm und 0,35 mm Dicke. Sie waren vollkommen durchsichtig und nur über die ganze Fläche gleichmäßig leicht gelblich verfärbt. Als Glasproben wurden von der Firma Schott in Jena zur Verfügung gestellte Glasplatten (Glassorte BK 7) verwendet.

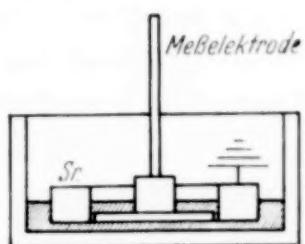


Fig. 4. Die Wachsprobe in schematischer Darstellung.

Ihre Dimensionen betrugen  $40 \times 40$  mm und 2 mm Dicke. Der keramische Stoff bestand aus einer 2 mm dicken, runden Kerafar-U-Scheibe. Die Elektroden der Glimmer-, Glas- und Kerafar-U-Proben wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum aufgebracht. Die freie Fläche zwischen Schutzring und Meßelektrode wurde durch Abdeckung mittels eines Kupferringes (0,5 mm Dicke, 0,3 mm Höhe, 25 mm Durchmesser) hergestellt. Die Meßelektrode war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von 25 mm. Als Aufdampfungsmaterial und damit Elektrodenmaterial wurde bandförmiges Nickelblech verwendet (10 mm Breite, 0,15 mm Dicke, 65 mm Länge). Die zur Verdampfung benötigte Stromstärke betrug

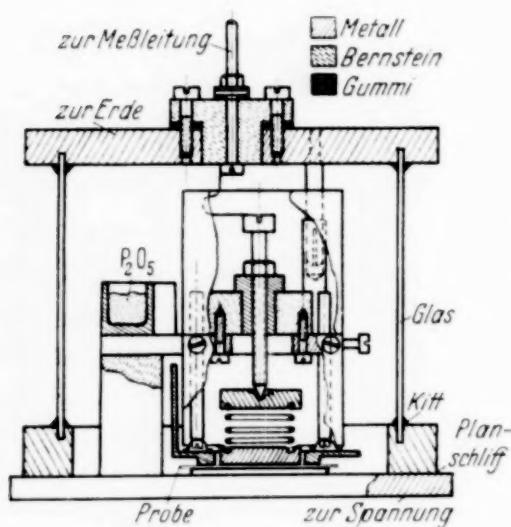


Fig. 5. Das Meßgefäß.

sprochenen Gesichtspunkten konstruiert. Jeder Teil der Meßleitung ist sorgfältig abgeschirmt. Ein guter Kontakt zwischen Meßleitung und Meßelektrode wurde durch Anpressung einer Stanniolfolie mittels Druckfeder gewährleistet. Der Kontakt zwischen Schutzring und Erdleitung wurde in ähnlicher Weise hergestellt. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  ausgeführt, deren Konstanthaltung durch einen mit Kontaktthermometer versehenen Thermostaten gewährleistet war. Die höchsten beobachteten Temperaturschwankungen betrugen  $0,02^{\circ}\text{C}$ .

#### V. Meßergebnisse.

In Vorversuchen wurde die Leitfähigkeit von Bienenwachs untersucht. Fig. 6 zeigt die Zeitabhängigkeit von Lade- und Rückstrom in doppelt-logarithmischer Auftragung, bei einer Spannung von 41 Volt. Sowohl Ladestrom als Rückstrom nahmen mit der Zeit ab. Nach 0,2 sec sind die Ströme etwa 300 mal größer als nach  $10^3$  sec. Wie aus der Fig. 6 zu ersehen

65 Amp. Die zur Aufdampfung bestimmten Flächen wurden zuerst eine Stunde lang im Hochvakuum ausgeheizt. Zum Ausheizen wurde das Nickelband zunächst mit 45 Amp. belastet und später mittels 65 Amp. auf Verdampfungstemperatur gebracht. Die Aufdampfzeit betrug 20 bis 30 Minuten, die Dicke der Nickelschichten etwa 1 bis 2  $\mu$ .

Die nach dieser Methode hergestellte Probe wurde in ein Meßgefäß (Fig. 5) eingebracht. Dieses war nach den unter Abschnitt IIIa be-

ist, läßt sich der Zusammenhang zwischen Strom und Zeit über einen großen Zeitbereich (1 bis 400 sec) mittels der Beziehung  $J = A (t/T)^{-n}$  darstellen. Für Zeiten unterhalb einer Sekunde tritt eine Abweichung hiervon auf, und zwar in Richtung zu kleineren Strömen. Die Rückstromkurve ist bis zu Zeiten von etwa  $4 \cdot 10^2$  sec das Spiegelbild der Ladekurve; bei noch größeren Zeiten liegen die Stromwerte der Ladekurve höher. Diese Abweichung ist dem nach unendlich langer Zeit auftretenden Leitfähigkeitsstrom (Endstrom) zuzuschreiben.

Die Untersuchungen an Wachs hatten lediglich den Zweck, die Stromzeitabhängigkeit zu ermitteln, da es von Interesse schien, nachzuprüfen, ob auch bei einem Mischkörper unbekannter Zusammensetzung und Auf-

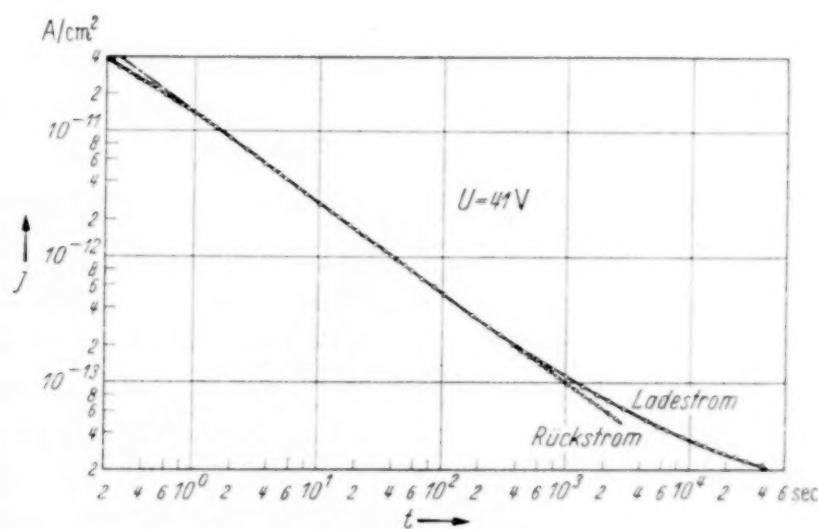


Fig. 6. Lade- und Rückstrom in Wachs.

baues das  $J = A (t/T)^{-n}$ -Gesetz Gültigkeit besitzt. Nachdem seine Gültigkeit experimentell nachgewiesen war, wurde von einer eingehenden Untersuchung des Verhaltens dieses Dielektrikums abgesehen und versucht, einen Stoff heranzuziehen, dessen Aufbau von dem des Wachses möglichst verschieden ist. Als solcher wurde zunächst Steinsalz (Staßfurter Bergwerke) gewählt. Im Laufe der Untersuchungen hat sich aber dieses Dielektrikum infolge seines stark hygroskopischen Verhaltens als ungeeignet erwiesen. Die Steinsalzflächen mußten aufgerauht werden (durch Schleifen), um das aufgedampfte Ni zum Haften zu bringen. Dadurch waren die Metallschichten mit groben (mit der Lupe sichtbaren) Poren versehen, die ein Eindringen der Feuchtigkeit zur Folge hatten, so daß sich unmittelbar unter den Elektroden eine Wasserhaut bildete, die selbst bei schärfster Trocknung des die Probe umgebenden Raumes nicht zu beseitigen war. Man hat demnach nur bei Verwendung der üblichen Ausheizmethoden

einwandfreie Meßergebnisse zu erwarten. Dieser Weg wurde, seiner praktischen Schwierigkeiten wegen nicht beschritten, sondern Glimmer als Untersuchungsstoff herangezogen. Eine Behandlung seiner Oberflächen (Spaltflächen) war nicht nötig. Die Metallschichten wurden auf die im Abschnitt IV beschriebene Art aufgebracht und erwiesen sich in bezug auf das Haften als sehr brauchbar.

*a) Lade- und Rückströme in Glimmer.* Es wurde mit der Untersuchung der Lade- und Rückströme und ihre Abhängigkeit von der Spannung be-

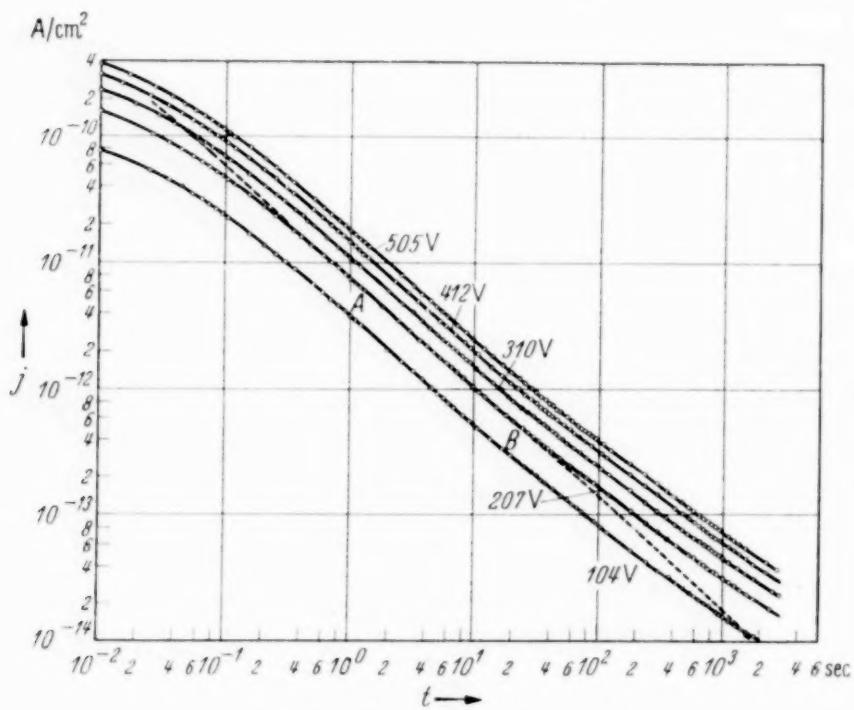


Fig. 7. Ladekurven in Glimmer.

gonnen. Jeder Messung der Ladekurve schloß sich die Messung des Rückstromes an, wobei durchwegs die Ladedauer etwa 4000 sec betrug.

Zwischen den Messungen zweier Lade- bzw. Rückstromkurven, bei zwei verschiedenen Spannungen, wurde eine Pause von 24 Stunden eingeschaltet. Aus den erhaltenen Registrierungen und den entsprechenden Umrechnungskonstanten wurde der zu jeder Zeit gehörige Stromwert berechnet, wobei nötigenfalls auch die Fehler (durch Saite und Meßschaltung) Berücksichtigung fanden. Das Ergebnis der Auswertung ist für fünf verschiedene Spannungen in doppellogarithmischer Darstellung in Fig. 7 und 8 aufgetragen. Auch bei Glimmer zeigt sich eine weitgehende Gültigkeit des Potenzgesetzes, insbesondere beim Rückstrom. Die Ladekurven zeigen, wie auch beim Bienenwachs, eine Vergrößerung der Stromwerte bei größeren Zeiten. Der Endstrom macht sich frühzeitiger bemerkbar.

Wie aus Fig. 7 ersichtlich (gestrichelte Kurve entspricht dem Rückstrom bei 207 Volt), sind die absoluten Beträge der Lade- und Rückstromkurven bis zu Zeiten von etwa 20 sec gleich groß. Im Gebiet  $10^{-2}$  bis 1 sec ergeben sowohl die Ladekurven als auch die Rückstromkurven Abweichungen zu kleineren Werten in Übereinstimmung mit der in der Einleitung ausgesprochenen Vermutung. Das Potenzgesetz bedarf für solch kurze Zeiten einer Ergänzung. Es liegt nahe, das Gesetz in eine Form abzuändern, die für große Zeiten in das Potenzgesetz übergeht, für die Zeit  $t = 0$  jedoch endlichen Werten zustrebt.

Wir machen folgenden Ansatz

$$J = A \left( \frac{t + \vartheta}{T} \right)^{-n}, \quad \vartheta: \text{Konstante},$$

für  $t = 0$  folgt  $J = A (\vartheta/T)^{-n}$  und für  $t \gg \vartheta$  ergibt sich das ursprüngliche Potenzgesetz  $J = A (t/T)^{-n}$ .

Zur Prüfung der Gültigkeit der abgeänderten Form des Gesetzes verlängern wir die Gerade  $AB$  (Fig. 7) in das Gebiet kleiner Zeiten ( $10^{-2}$  — 1 sec) und bilden die Differenz der zu einem bestimmten Stromwert auf der Kurve und der verlängerten Geraden gehörenden Zeiten. Gilt die neue Form, so hat man eine konstante Differenz zu erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. In Fig. 9 ist in größerem Maßstab der Anfangsteil der Kurve dargestellt. Zu jeder Zeit wird der Betrag  $\vartheta$  ( $2,1 \cdot 10^{-2}$  sec) addiert und die Gerade verlängert. Man sieht aus der Darstellung, daß die neu gebildeten Punkte mit ausreichender Genauigkeit auf der Verlängerung der Geraden liegen.

Es ist in früheren Arbeiten <sup>1)</sup> öfters versucht worden, den Einsatzwert des Stromes (für  $t = 0$ ) durch Extrapolation zu ermitteln. Es hat sich aber gezeigt, daß die Ströme selbst bei Zeiten von  $10^{-2}$  sec nach Anlegen der Spannung mit der Zeit so rasch veränderlich sind, daß eine sichere Extrapolation unmöglich war. Man müßte also Messungen bei noch kürzeren Zeiten vornehmen, die jedoch mit Rücksicht auf die in Abschnitt IIIb, 1 vorgebrachten theoretischen Überlegungen unter Umständen undurchführbar sind.

Die abgeänderte Form des Gesetzes ergibt eine neue Extrapolationsmöglichkeit mit Hilfe der doppellogarithmischen Darstellung. Verlängert man nämlich die Gerade zu kurzen Zeiten (Fig. 9), so liefert ihr Schnittpunkt mit der Geraden  $t = \vartheta$  den genauen Einsatzstrom.

<sup>1)</sup> Salesky, ZS. f. Phys. **52**, 695, 1929.

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit sei erwähnt, daß die Messungen bei derselben Probe und Spannung sowohl beim Lade- als auch Rückstrom

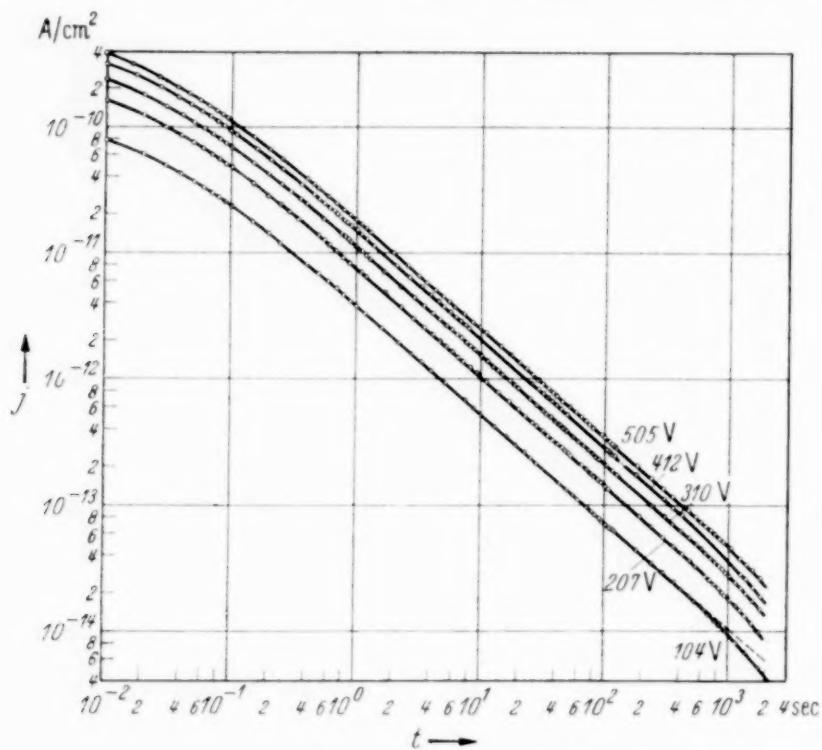


Fig. 8. Rückstromkurven in Glimmer.

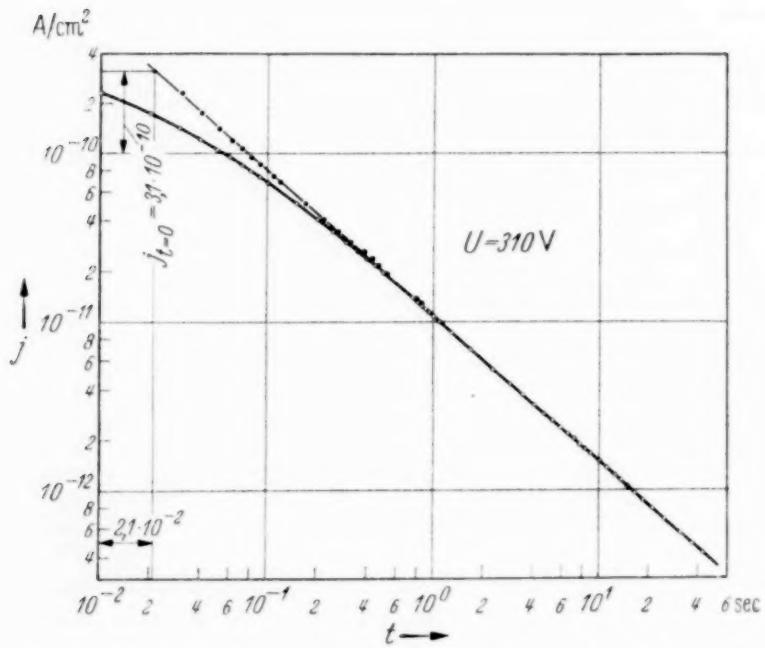


Fig. 9. Das Anfangsstück der Kurven in vergrößerter Darstellung und Extrapolation auf  $t = 0$ .

innerhalb der Meßgenauigkeit (je nach der Größe des Ausschlages 1 bis 2%) reproduzierbar waren. Die Reproduzierbarkeit der Proben unter sich war allerdings nicht so gut. Es wurden drei Glimmerproben untersucht, von

denen Nr. 1 und 3 in ihren Konstanten  $A$ ,  $\vartheta$ ,  $n$  bis auf einige Prozent übereinstimmten, dagegen zeigte Probe Nr. 2 größere Abweichungen.

b) *Spannungsabhängigkeit*. Wie aus Fig. 7 und 8 zu entnehmen ist, bewirkt eine Erhöhung der Spannung in der doppeltlogarithmischen Dar-

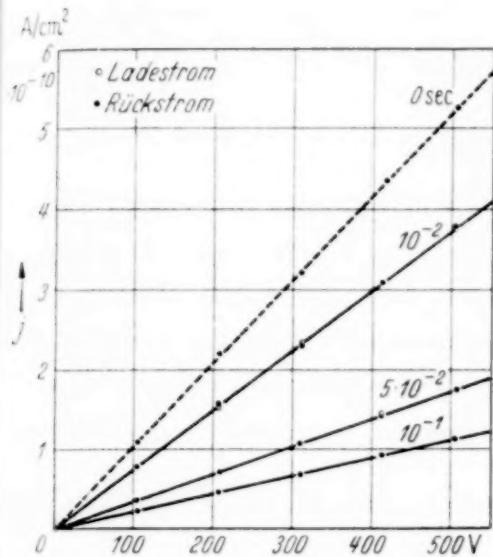


Fig. 10.

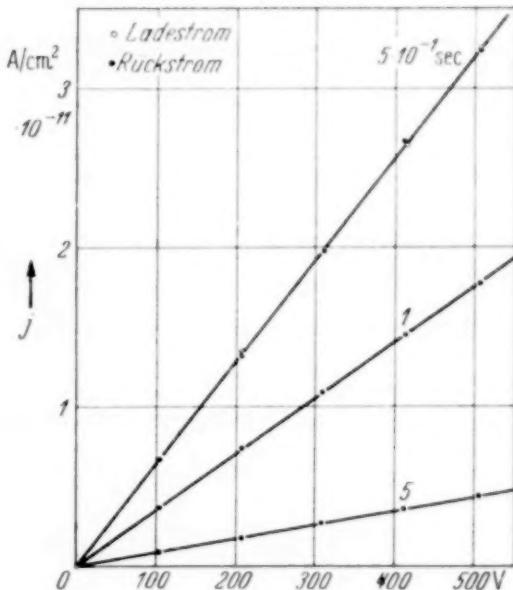


Fig. 11.

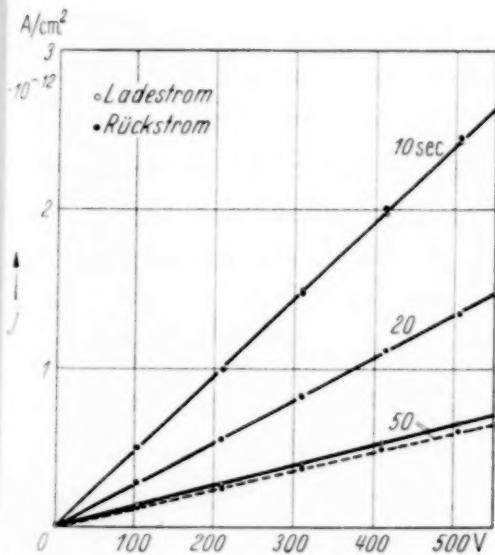


Fig. 12.

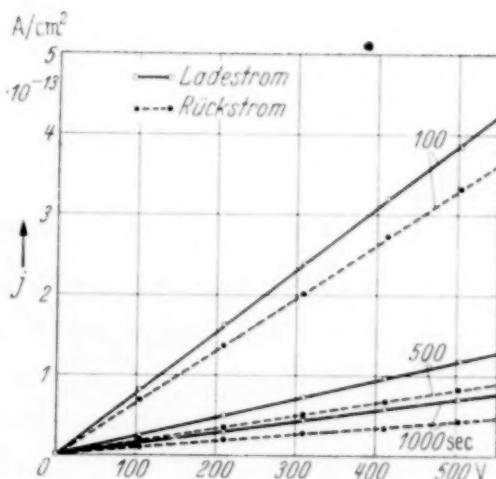


Fig. 13.

Fig. 10 bis 13. Spannungsabhängigkeit der Lade- und Rückströme in Glimmer.

stellung eine Parallelverschiebung sowohl der Lade- als der Rückstromkurven. Dies bedeutet, daß die Konstante  $A$  von der Spannung abhängig ist, während  $\vartheta$  und  $n$   $\left[ \text{in } J = A \left( \frac{t + \vartheta}{T} \right)^{-n} \right]$  von ihr unabhängig sind. In den Fig. 10, 11, 12 und 13 sind die Lade- und Rückströme in Abhängigkeit

von der Spannung aufgetragen mit der Zeit als Parameter. Die gestrichelte Linie in Fig. 10 stellt die für  $t = 0$  extrapolierten Einsatzstromstärken dar. In jedem Zeitmoment gilt das Ohmsche Gesetz, sowohl für Lade- als auch Rückstromkurven. Eine Abweichung hiervon, im Sinne des Poolschen<sup>1)</sup> Gesetzes, konnte nicht festgestellt werden, wofür vielleicht die verhältnismäßig kleinen Feldstärken verantwortlich zu machen sind.

Die neue Form des Gesetzes liefert wohl zur Zeit  $t = 0$  einen endlichen Stromwert; betrachtet man jedoch die Ladung  $Q = \int_0^t i dt$ , so ist sie für  $t = \infty$  unendlich groß, so daß man mit Rücksicht auf die endliche Aufladezeit (endliche zugeführte Ladung) eine Abweichung des Rückstromverlaufes von diesem Gesetz zu erwarten hat. In der Tat zeigen alle Rückstromkurven (Fig. 9) bei großen Zeiten (von der Größenordnung der Ladedauer) Abweichungen zu kleineren Stromwerten. Um diesen Einfluß der Ladedauer näher zu verfolgen, wurde die Abhängigkeit des Rückstromverlaufes von der Ladedauer untersucht und festgestellt, daß die  $J = A \left( \frac{t + \theta}{T} \right)^{-n}$  Abhängigkeit nur dann Gültigkeit besitzt, wenn die Probe genügend lang (über 3000 sec) aufgeladen wurde.

Fig. 14 zeigt die Rückstromverläufe bei einer Spannung von 207 Volt und für die jeweils angegebene Ladedauer. Man entnimmt aus der Kurvenschar, daß sich die Ströme im Gebiet von  $10^{-2}$  bis 1 sec durch die Ladedauer nicht sehr stark beeinflussen lassen, im Gegensatz zu den Stromwerten bei längeren Zeiten. Der Rückstrom ist das Spiegelbild der Ladekurve (wenigstens im Zeitgebiet  $10^{-2}$  bis 20 sec), wenn bei der Aufladung der Probe eine genügende Ladung zugeführt worden ist.

c) *Superpositionsge setz und Kommutierungskurve.* Es schien von Interesse, außer den obigen Untersuchungen das Verhalten der Probe bei plötzlicher Erhöhung der Spannung und Kommutierung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde zuerst eine Ladekurve bei 207 Volt aufgenommen und anschließend (nach etwa  $3 \cdot 10^3$  sec) die Spannung, in der im Abschnitt IIa angegebenen Weise, plötzlich um den Betrag  $\Delta U = 107$  Volt erhöht.

Fig. 15 zeigt das Verhalten der Probe. Kurve 1 stellt die Ladekurve bei 207 Volt dar, Kurve 2 den bei der Spannungserhöhung (107 Volt) auftretenden Stromverlauf. Bis zu Zeiten von etwa 20 sec verhält sich der Strom  $J$  (Kurve 2) zum Strom (Kurve 1) wie  $\Delta U/U$ . Die Probe verhält

<sup>1)</sup> Hans Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.

sich genau so, als ob man von  $U = 0$  ausgehend eine Spannung von 107 Volt angelegt hätte. Bei längeren Zeiten (d. h. kleinen Strömen) macht sich der bei 207 Volt fließende Endstrom in einer Vergrößerung der Stromwerte

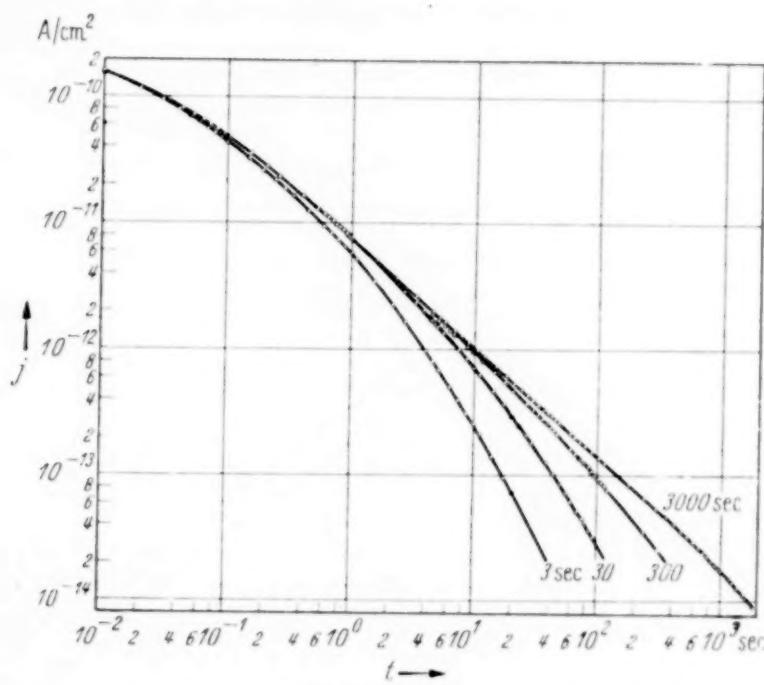


Fig. 14. Beeinflussung des Rückstromverlaufes durch die Ladedauer.

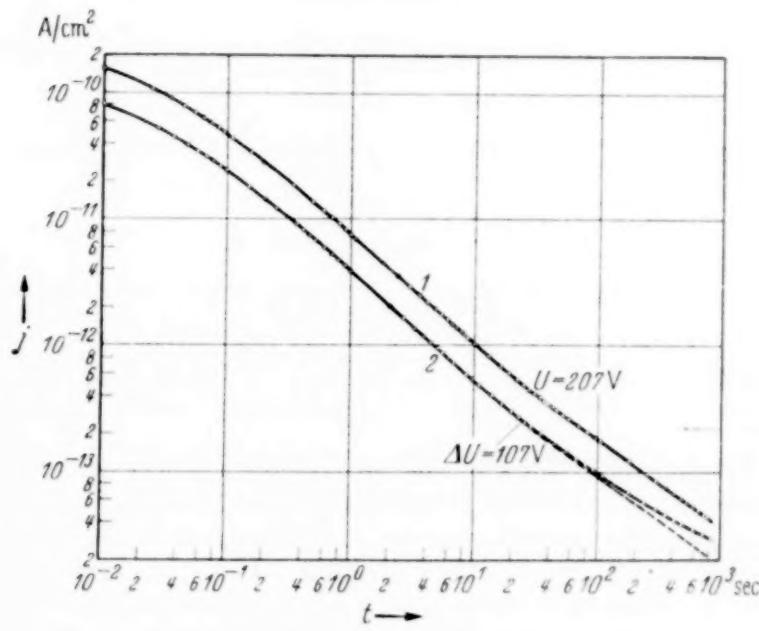


Fig. 15. Prüfung des Superpositionsgegesetzes.

bemerkbar. Der gestrichelte Teil der Kurve 2 wurde aus den Stromwerten der Kurve 1 durch Multiplikation mit  $\Delta U/U$  gewonnen. Bis zu Zeiten von etwa 20 sec fällt praktisch die gestrichelte Kurve mit der Kurve 2 zusammen.

Genau so verhält sich die Probe im Falle der Kommutierung ( $\Delta U = -2 U$ )<sup>1)</sup>.

In Fig. 16 ist die Ladekurve (1) bei 155 Volt sowie die Kommutierungskurve (2) in ihrem absoluten Betrag dargestellt. Auch hier entspricht die

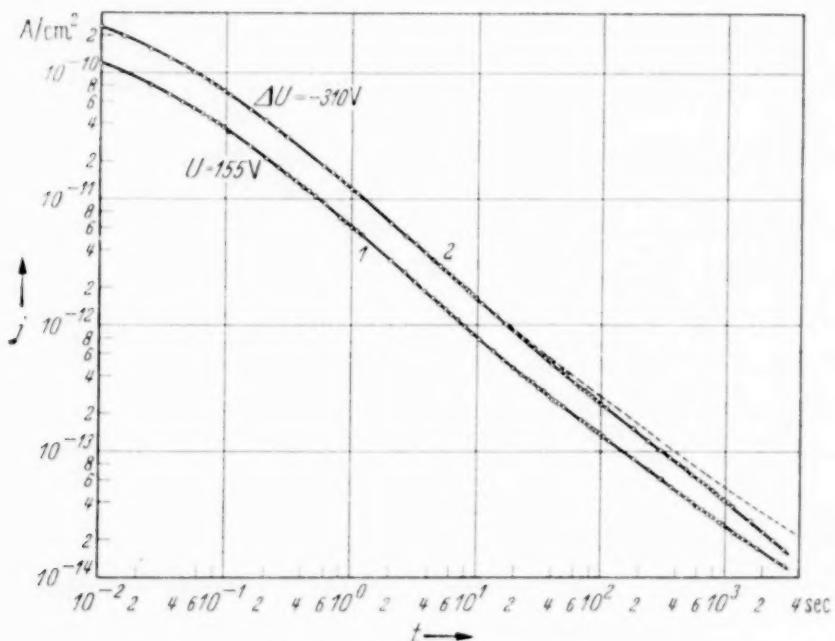


Fig. 16. Kommutierungskurve.

Kommutierungskurve, abgesehen vom Bereich der langen Zeiten (gestrichelte Kurve), einer Spannungsänderung von 0 auf — 310 Volt.

Man kann aus diesem Verhalten schließen, daß das Gesetz

$$J = A \left( \frac{t + \vartheta}{T} \right)^{-n}$$

nicht nur beim plötzlichen Anlegen einer bestimmten Spannung (von Null ausgehend) gilt, sondern auch für den durch eine Spannungsänderung — von einer beliebigen Spannung  $U$  ausgehend — bedingten Stromverlauf.

<sup>1)</sup> Die Gültigkeit des Ohmschen und Superpositionsgegesetzes einerseits und die Möglichkeit der Extrapolation auf  $t = 0$  andererseits ermöglichen bestimmte Aussagen über das Verhalten von Glimmer bei Wechselspannung. Ist die Frequenz so groß, daß die Periodendauer  $T = 1/\nu$  gegenüber  $\vartheta$  zu vernachlässigen ist, so kann sich die dielektrische Nachwirkung in dieser kurzen Zeit nicht ausbilden und man darf mit dem konstanten Leitwert  $A \cdot \vartheta^{-n}$  rechnen. Dann ist der Verlustwinkel in erster Näherung

$$\operatorname{tag} \delta = \frac{A \cdot \vartheta^{-n}}{\omega C},$$

wobei für  $C$  die statische Kapazität angenommen wird. Für  $\nu = 1000$  Hertz,  $C = 1,1 \cdot 10^{-10}$  Farad.,  $A \approx 2 \cdot 10^{-13}$  (Siemens),  $\vartheta = 2,1 \cdot 10^{-2}$  sec.,  $n = 0,87$  läßt sich  $\operatorname{tag} \delta$  zu etwa  $1/7,0 \cdot 10^{-4}$  bestimmen.

Es erscheint berechtigt, die erhaltenen Kurven in zwei Gebiete zu unterteilen. Im ersten Gebiet ( $t = 10^{-2}$  bis 20 sec) gilt praktisch das abgeänderte Potenzgesetz, im Gebiet  $t > 20$  sec treten infolge des „Endstromes“ gewisse Abweichungen hiervon auf.

#### VI. Lade- und Rückströme in Glas und Kerajar U.

Fig. 17 zeigt den Lade- und Rückstrom in Glas in doppeltlogarithmischer Darstellung und bei einer Spannung von 312,5 Volt. Der Rückstrom wurde nach einer Ladedauer von 1500 Sekunden gemessen. Auch bei Glas zeigt sich eine weitgehende Gültigkeit des  $At^{-n}$ -Gesetzes, insbesondere beim

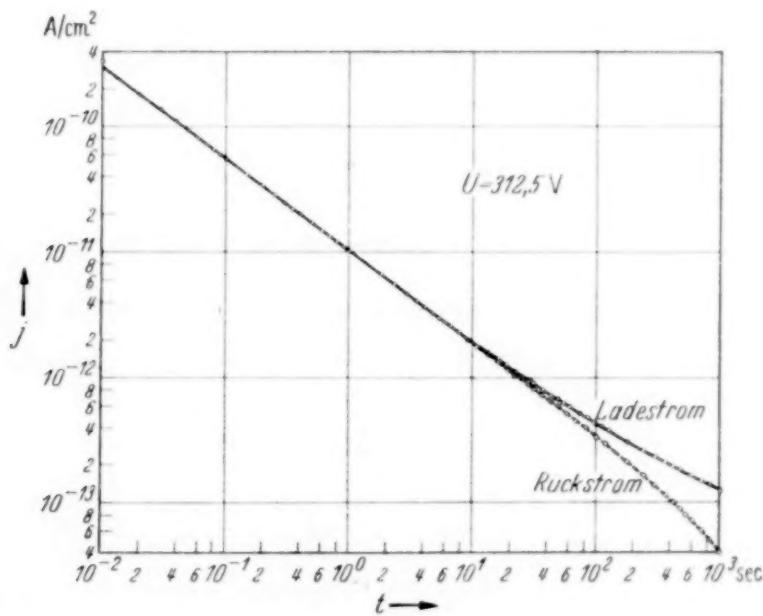


Fig. 17. Lade- und Rückstromkurve in Glas.

Rückstrom. Die Ladeströme weichen, wie bei Wachs und Glimmer, bei großen Zeiten zu größeren Werten ab. Im Gebiet kleiner Zeiten ( $10^{-2}$  bis 1 sec) waren keine Abweichungen zu kleineren Werten festzustellen. Es ist aber damit nicht gesagt, daß die Konstante  $\vartheta$  des abgeänderten Gesetzes Null ist, denn sie kann einen so kleinen Wert besitzen, daß sich die Abweichungen der Ströme zu kleineren Werten erst bei noch kürzeren Zeiten bemerkbar machen. Man kann jedenfalls mit Sicherheit sagen, daß der Wert der Konstante  $\vartheta$  kleiner als  $10^{-4}$  sec ist.

Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt die Kerajar U-Probe (Fig. 18). Die Lade- und Rückstromkurven verlaufen viel flacher als bei Wachs, Glimmer und Glas. Die Stromänderungen im Zeitintervall der fünf Zehnerpotenzen der Zeit betragen rund 2.0 Zehnerpotenzen. Auch der Verlauf ist ganz wesentlich anders. Lade- und Rückstromkurven haben einen

Wendepunkt bei etwa 1 sec (in doppellogarithmischer Darstellung) und sie lassen sich in keinem nennenswerten Zeitintervall durch das  $A \left( \frac{t}{T} \right)^{-n}$ -Gesetz darstellen. Man kann also daraus schließen, daß Kerafar  $U$ , was die

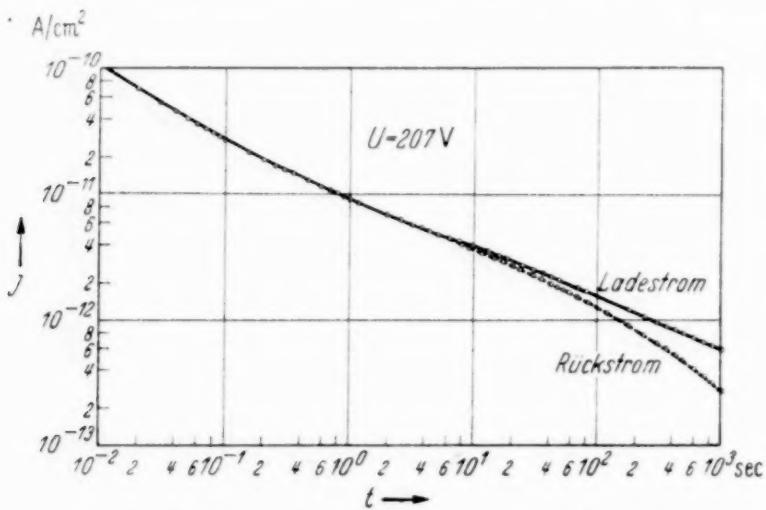


Fig. 18. Lade- und Rückstromkurve in Kerafar  $U$ .

dielektrischen Nachwirkungen anbelangt, eine Sonderstellung einnimmt, womit wahrscheinlich sein wesentlich anderer Aufbau zusammenhängt.

### VII. Die Meßergebnisse und die K. W. Wagnersche Theorie.

Wagner<sup>1)</sup> hat die Maxwellsche Inhomogenitätstheorie des Dielektrikums dadurch erweitert, daß er für die Zeitkonstanten ( $\tau = A/\lambda$  maßgebend für die Inhomogenität) eine Verteilung einführt und daraus die Verschiebung  $\mathfrak{D}$  zu

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{D}_0 - A_\infty \mathfrak{E} \int_0^\infty f(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau, \quad (1)$$

$$\mathfrak{D}_0 = (1 + k) A_\infty \mathfrak{E}, \quad k = \int_0^\infty f(\tau) d\tau$$

berechnet, wobei  $A_\infty$  die Dielektrizitätskonstante für sehr hohe Frequenzen ist.

Für  $f(\tau)$  setzt Wagner

$$f(\tau) = \frac{k b}{\sqrt{\pi \cdot \tau_m}} \cdot e^{-\left(b \ln \frac{\tau}{\tau_m}\right)^2},$$

wobei

$$k = \int_0^\infty f(\tau) d\tau.$$

<sup>1)</sup> K. W. Wagner, Ann. d. Phys. **40**, 817, 1913.

und  $\tau_m$  die am häufigsten vorkommende Zeitkonstante und  $b$  eine die Breite der Verteilung bestimmende Konstante.

Die Stromdichte ergibt sich dann zu

$$j = \frac{d \mathfrak{D}}{dt}.$$

Wagner hat durch Auswertung der Integrale den zeitlichen Verlauf des dielektrischen Nachwirkungsstromes für verschiedene  $b$  angegeben<sup>1)</sup> und gezeigt, daß die Kurven in der Umgebung eines beliebigen Punktes, für kleine Werte von  $b$  (flache Verteilungskurve) das Potenzgesetz  $[A(t/T)^{-n}]$  ergeben, wobei  $n$  von  $b$  abhängig ist. Aus diesem Grunde steht Wagner auf dem Standpunkt, daß die bisher über ein verhältnismäßig kleines Zeitintervall gewonnenen Kurven als ein Teil seiner Kurven anzusehen sind. Da aber unsere, über 5 Zehnerpotenzen der Zeit sich erstreckenden Messungen eine weitgehende, in bestimmten Fällen sogar vollkommene Gültigkeit des Potenzgesetzes ergeben, kann von einer exakten Gültigkeit der Wagnerschen Darstellung über das ganze untersuchte Gebiet nicht mehr die Rede sein.

Es läßt sich jedoch eine andere Verteilung angeben, die mit Hilfe der Integraldarstellung das abgeänderte Potenzgesetz  $J = A \left( \frac{t+\vartheta}{T} \right)^{-n}$  liefert.

Wenn  $f(\tau)$  die Verteilungsfunktion ist, so ergibt sich aus (1) für den Fall der Gleichspannung

$$j = \frac{d \mathfrak{D}}{dt} = A_\infty \mathfrak{E} \int_0^\infty f(\tau) \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau = A \left( \frac{t+\vartheta}{T} \right)^{-n}.$$

Man kann leicht beweisen, daß der Ansatz

$$f(\tau) = \frac{A'}{T^{-n}} \cdot \frac{1}{A_\infty \Gamma(n)} \cdot e^{-\frac{\vartheta}{T} \cdot \tau^{-n/2}}$$

der Integralgleichung genügt, wobei

$$A' = A \mathfrak{E}$$

<sup>1)</sup> Jahnke-Emde, Funktionstafeln S. 112. — <sup>2)</sup> Da das Integral

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau$$

nicht konvergiert und daher die Verschiebung  $\mathfrak{D}$  für  $t = \infty$  unendlich groß wird, müßte man annehmen, daß die Verteilungsfunktion für große  $\tau$  so zu modifizieren ist, daß das Integral konvergiert. In diesem Falle würde der Nachwirkungsstrom bei sehr langen Zeiten schneller als das  $A \left( \frac{t+\vartheta}{T} \right)^{-n}$ -Gesetz abnehmen.

ist.  $f(\tau)$  ist für  $\tau = 0$  gleich 0 und hat für  $\tau = \theta/n$  ein Maximum. Rechts und links davon ist unsymmetrisch verteilt.

Da es aber prinzipiell möglich wäre, jede zeitliche Abhängigkeit des Stromes durch eine Verteilung von Zeitkonstanten darzustellen, erscheint uns die Wiedergabe der dielektrischen Nachwirkungsströme mittels obiger Integraldarstellung vom physikalischen Standpunkt aus so lange nicht genügend begründet, als es nicht gelingt, die Zeitkonstantenverteilung auf Grund physikalischer Erwägungen herzuleiten.

### VIII. Einige weitere Versuche an Glas.

Für die Leitfähigkeitsströme in festen Dielektriken sind zwei Arten von Mechanismen prinzipiell denkbar. Die Ströme, die letzten Endes auf eine Bewegung von Ladungen an irgendeiner Stelle des Stromkreises zurückzuführen sind, können entweder durch Verschiebung von im Inneren des Dielektrikums vorhandenen Ladungen oder durch Einströmen von Ladungsträgern aus den Elektroden hervorgerufen werden. Im letzteren Falle ist die Möglichkeit der Auslösung der Strömung durch das Anlegen des elektrischen Feldes nicht von der Hand zu weisen und es wäre denkbar, daß für die ganzen Vorgänge nicht das Innere des Dielektrikums, sondern die Grenzschichten Elektrode—Dielektrikum verantwortlich zu machen sind.

Aus diesen Überlegungen heraus schien es interessant, experimentell zu untersuchen, welche Bedeutung dem Inneren des Dielektrikums und welche den Metallelektroden zukommt. Sind die Ströme nur dem Inneren des Dielektrikums zuzuschreiben, so ist es gleichgültig, wie das elektrische Feld angelegt wird; d. h. die Ströme sollten, von kleinen Abweichungen abgesehen<sup>1)</sup>, in gleichem Betrag auftreten, wenn zwischen Elektroden und Dielektrikumoberfläche eine kleine Luftschicht eingeschaltet ist, wie in dem Falle, in dem die Elektroden unmittelbar auf das Dielektrikum aufgebracht worden sind. Im Gegensatz dazu sollte in dem Falle, in dem die Elektroden bei diesen Vorgängen die Hauptrolle spielen, das Zwischenschalten einer Luftschicht die Ströme wesentlich beeinflussen.

Zur Untersuchung des Verhaltens des Dielektrikums wurde die in Fig. 19 angegebene Anordnung verwendet. Als Probe diente eine Glasplatte von 2 mm Dicke. Eine gleichmäßige Dicke der Luftschichten  $\delta$  wurde durch acht kleine ( $2 \cdot 2$  mm) Metallstücke  $S$  gleicher Dicke gewährleistet. Die obere Elektrode war mit einem Schutzring versehen. Die Meßelektrode war mit dem Gleichstromverstärker verbunden. Dieser Dreischichtenkondensator konnte in das Meßgefäß (S. 62) eingeschaltet werden.

<sup>1)</sup> Auf diese Abweichungen kommen wir später zu sprechen.

Schon bei den ersten Versuchen zeigt es sich, daß bei Anlegen einer Gleichspannung an den Dreischichtenkondensator Ströme auftreten, deren Verlauf den Strömen des normalen Einschichtkondensators (Kondensator mit aufgedampften Elektroden) ähnlich waren. Ihre Größe war dem Spannungsverlust über die Luftsichten entsprechend kleiner und außerdem wurde ihr Verlauf durch den fließenden Strom und die damit verbundenen kleinen Änderungen der Spannung an der Glasplatte, insbesondere bei langen Zeiten, etwas beeinflußt.

Da, wie bei der Besprechung der Störungen auseinandergesetzt wurde, die auf der Dielektrikumoberfläche vorhandenen Ladungen bei einer ungenügenden Parallelität zwischen Elektroden und Dielektrikum (Entstehung von Tangentialkomponenten der Feldstärke) eine Fälschung der Meßresultate herbeiführen können, wurde zur Kontrolle die Luftsicht etwas ungleichmäßig dick gemacht (durch entsprechende Wahl der Dicke der Abstandsstücke) und der Einfluß auf den Strom untersucht. Dabei zeigt sich, daß die ungleichmäßige Luftsichtdicke beim Strom sich nur in einer Veränderung der effektiven Schichtdicke bemerkbar macht, d. h. die Tangentialkomponenten der Feldstärke sind so klein und die zu messenden Ströme so groß, daß die Störströme durch die Oberflächenladungen außer acht gelassen werden können.

Sind  $d$  und  $\delta$  die Dicken des Dielektrikums und der Luftsicht (Fig. 19), so ist die Spannung ( $U_p$ ) an der Probe im statischen Fall

$$U_p = U \frac{1}{1 + 2 \frac{A_p}{A} \frac{\delta}{d}},$$

wobei  $U$  die an den äußeren Metallelektroden angelegte Spannung und  $A_p/A$  das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten ist. Wenn  $J$  proportional  $U_p$  angesetzt wird

$$J = C U_p,$$

so folgt

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{C U} \left( 1 + 2 \delta \frac{A_p}{A} \frac{1}{d} \right),$$

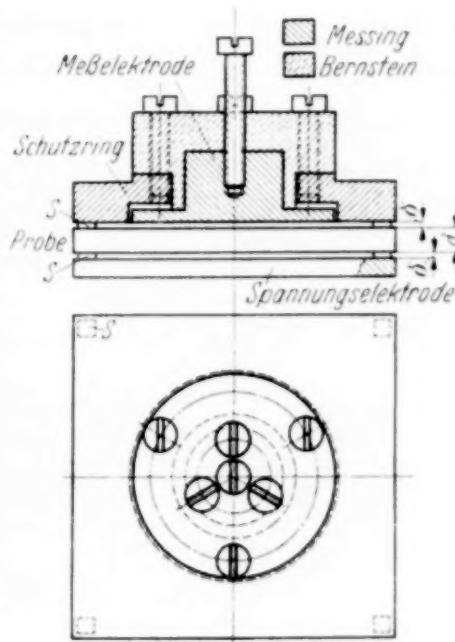


Fig. 19. Der Dreischichten-Kondensator.

es ist aber  $CU$  der Strom, den man erhält, wenn man  $\delta$  gegen 0 gehen läßt.

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_{\delta=0}} \left( 1 + 2\delta \frac{A_p}{A} \cdot \frac{1}{d} \right).$$

trägt man also  $1/J$  in Abhängigkeit von  $\delta$  auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnitt mit der Ordinatenachse den Wert  $1/J_{\delta=0}$  ergibt. Bei dieser Extrapolation ist zu beachten, daß der extrapolierte Wert wohl dem Stromwert eines normalen Einschichtkondensators entspricht, wobei aber ein Ladungstausch über die Luftsicht der Dicke Null nicht möglich ist.

In Fig. 20 sind die Ströme durch den Dreischichtenkondensator in Abhängigkeit von der Zeit und verschiedenen Luftsichtdicken aufgetragen.

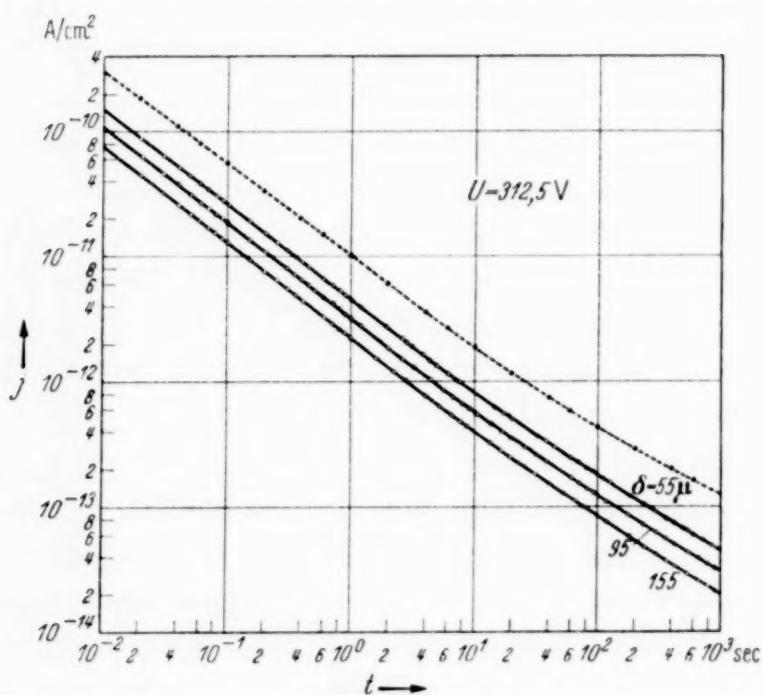


Fig. 20. Ladeströme durch den Dreischichten-Kondensator in Abhängigkeit von der Luftsichtdicke.

Man entnimmt, daß die Stromwerte mit zunehmendem  $\delta$  abnehmen. In Fig. 21 sind die reziproken Werte des Stromes in Abhängigkeit von  $\delta$  aufgetragen bei verschiedenen Zeiten. Die Punkte liegen mit einer ausreichenden Genauigkeit jeweils auf einer Geraden. In der Fig. 20 entsprechen die vollen Punkte den durch Extrapolation ermittelten Werten des Stromes, wobei zum Vergleich die gestrichelte Kurve die zeitliche Abhängigkeit des Stromes für den Fall des normalen Einschichtkondensators (aufgedampfte Elektroden) darstellt.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei diesen Versuchen immer dieselbe Probe verwendet wurde. Es wurden zuerst die Messungen beim Drei-

schichtenkondensator ausgeführt, dann dieselbe Probe mit Elektroden versehen (durch Aufdampfen) und die Kurve für den Fall des Einschichtkondensators aufgenommen.

Es ist aus der Fig. 20 ersichtlich, daß die Übereinstimmung der extrapolierten und der beim normalen Kondensator gemessenen Stromwerte befriedigend ist. Die extrapolierten Werte fallen etwas größer (etwa 4%) aus, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Bestimmung der Dicke der Metallabstandsstücke und damit der Abstände bis auf 5% (im Falle  $\delta = 55 \mu$ ) erfolgen konnte. Diese kleinen Diskrepanzen beeinflussen jedoch in keiner Weise die Meßergebnisse, so daß man die Übereinstimmung praktisch als vollkommen ansehen darf und daraus folgende Schlüsse ziehen kann.

Die Versuche erbringen den Beweis dafür, daß für die Ströme ausschließlich das Innere des Dielektrikums verantwortlich zu machen ist. Die Elektroden sind von ganz nebensächlicher Bedeutung. Sie dienen nur als Träger des elektrischen Feldes, wobei die Ströme durch eine sehr kleine dazwischengeschaltete Schicht unendlich großen Widerstandes nicht beeinflußt werden. Man darf sich aber durch diese Ergebnisse nicht zu der Auffassung verleiten lassen, daß auch beim normalen Einschichtkondensator tatsächlich kein Ladungsaustausch zwischen Dielektrikum und Elektroden stattfinden kann. Man kann sich nämlich Mechanismen (z. B. den einfachen Maxwell'schen Zweischichtenkondensator) vorstellen, bei denen das Einschalten einer kleinen isolierenden Schicht zwischen Elektrode und Dielektrikum den Stromverlauf in keiner Weise beeinflußt und trotzdem im normalen Fall der aufgedampften Elektroden ein Ladungsaustausch zwischen Elektroden und Dielektrikum stattfindet. Die Versuche beweisen wohl die Äquivalenz (was den Stromverlauf anbelangt) des Dreischichtenkondensators (mit  $\delta = 0$ ) zu dem normalen Einschichtkondensator, aber sie dürfte nur dann auf alle Einzelheiten übertragen werden, wenn der experimentelle Beweis erbracht werden könnte, daß das Dielektrikum als Ganzes (ohne Elektroden) nach dem Stromdurchgang ladungsfrei bleibt: Es sei jedoch

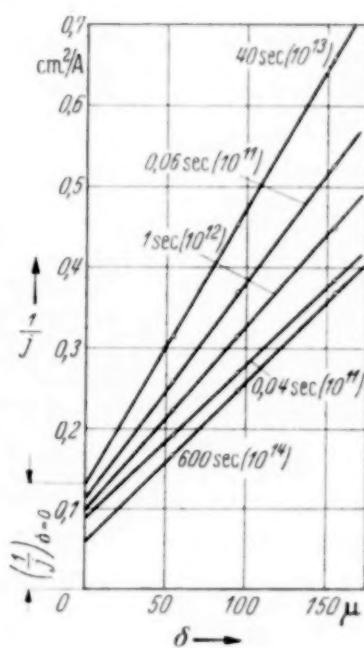


Fig. 21. Extrapolation auf  $\delta = 0$ . Die Zahlen in den Klammern geben die Zehnerpotenzen an, mit denen die  $1/j$ -Werte jeweils zu multiplizieren sind.

nochmals darauf hingewiesen, daß diese Versuche nicht die Klärung dieser speziellen Fragen, sondern lediglich die experimentelle Entscheidung für oder gegen einen Elektrodeneffekt bezweckten. Der Ausfall der Versuche dürfte den Beweis erbracht haben, daß es sich bei den dielektrischen Nachwirkungerscheinungen um einen Volumeneffekt handelt.

#### IX. Zusammenfassung.

Es wird eine Meßanordnung beschrieben, die gestattet, den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeitsströme in festen Dielektriken (Wachs, Glimmer, Glas, Kerafar  $U$ ) bereits  $10^{-2}$  sec nach Anlegen der Spannung zu messen. Es werden die auftretenden Störungsquellen besprochen und die durch die Meßschaltung bedingten Verzerrungen theoretisch erörtert.

Die Messungen ergaben folgendes:

1. Die zeitliche Abhängigkeit der Ströme erfolgt bei Wachs, Glimmer und Glas (insbesondere beim Rückstrom) über ein großes Zeitintervall, dem Gesetz  $J = A (t/T)^{-n}$ .
2. Für  $t < 1$  Sekunde treten bei Wachs und Glimmer Abweichungen hiervon auf, und zwar im Sinne kleinerer Ströme. Bei Glimmer läßt sich der Nachwirkungsstrom durch die abgeänderte Form des Potenzgesetzes  $J = A (t + \vartheta/T)^{-n}$ , wobei  $\vartheta$  eine Konstante ist, auch im Gebiet  $10^{-2}$  bis 1 sec darstellen, wodurch sich der Einsatzwert des Stromes ( $t = 0$ ) extrapolieren läßt.
3. Die Ladekurven zeigen bei Wachs, Glimmer, Glas, bei langen Zeiten Abweichungen zu größeren Stromwerten. Dafür wird der nach unendlich langer Zeit auftretende „Endstrom“ verantwortlich gemacht.
4. Bei Glimmer ergab sich ferner:
  - a) Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in jedem Zeitpunkt;
  - b) Gültigkeit des abgeänderten Gesetzes beim Rückstrom nur in dem Falle, in dem die Probe genügend lange aufgeladen wurde (Ladedauer  $> 3000$  sec).
  - c) Das abgeänderte Gesetz behält für den Fall der Erhöhung der Spannung (von einer Spannung  $U$  ausgehend) und Kommutierung — abgesehen, vom Gebiet langer Zeiten — seine Gültigkeit bei.
5. Bei Glas ist die Konstante  $\vartheta$  so klein ( $\vartheta < 10^{-4}$  sec), daß im Gebiet  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  sec keine Abweichungen der Stromwerte zu kleineren Werten zu beobachten sind.
6. Die zeitliche Abhängigkeit des Stromes in Kerafar  $U$  ist wesentlich anders und kann in keinem nennenswerten Intervall durch das Potenzgesetz dargestellt werden.

7. Die Meßergebnisse, insbesondere bei Glimmer, werden mit der Wagnerschen Theorie verglichen und gezeigt, daß die von ihm angenommene Verteilung der Zeitkonstanten die experimentell erhaltenen Kurven nicht **vollkommen** wiedergibt.

8. Es läßt sich jedoch eine andere Verteilung angeben, die zum abgeänderten Potenzgesetz führt.

9. Zum Schluß werden Versuche angegeben, die eine Entscheidung darüber gestatten, ob die Vorgänge auf einen Elektroden- oder Volumeneffekt zurückzuführen sind.

10. Die Meßergebnisse dieser Versuche sprechen eindeutig für einen Volumeneffekt.

Vorliegende Arbeit wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ausgeführt. Seinem Vorstand, Herrn Professor Dr. W. O. Schumann, danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung und für das stete Interesse an der Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die Überlassung von Apparaten und Meßgeräten zu danken. Ebenso den Firmen Jaroslaw, Berlin, Schott, Jena, für die freundliche Zurverfügungstellung der Glimmer- und Glasproben, dem Physikalisch. Techn. Entwicklungslaboratorium Dr. Rohde und Dr. Schwarz, München für die Überlassung einer Kerafar U-Probe.

## Oszillographische Untersuchung der unipolaren Leitfähigkeit von Carborund.

Von **J. K. Bose** und **S. R. Khastgir** in Dacca (Indien).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1938.)

Bei der Untersuchung der unipolaren Leitfähigkeit von Carborund mit Hilfe eines Kathodenstrahlzoszillographen ergibt sich, daß der Gleichrichtungseffekt im Kristall mit wachsender Wechselspannung abnimmt.

**1. Einleitung.** In einer vorhergehenden Mitteilung haben Chakravarty und Khastgir<sup>1)</sup> kürzlich gezeigt, daß der Spannungsverlauf längs eines Carborundkristalls für Ströme in entgegengesetzter Richtung verschieden ist. Dies experimentelle Ergebnis liefert einen sehr strengen Beweis für das Vorhandensein unipolarer elektrischer Leitfähigkeit, die zu einer Volumengleichrichtung im Carborund führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Volumengleichrichtung im Carborund oszillographisch untersucht. Oszillogramme von verschiedenen Exemplaren von Carborundkristallen geben einen direkten Beweis der Volumengleichrichtung in solchen Kristallen. Mit einem Kathodenstrahlzoszillographen wurden Aufzeichnungen bei verschiedenen an den Carborundkristallen gelegten Wechselspannungen gewonnen. Es ergab sich, daß der Grad der Volumengleichrichtung mit wachsender Spannung abnimmt. Die benutzten Carborundkristalle waren sehr gut entwickelte Kristalle, die jeder eine gut entwickelte hexagonale (111)-Fläche besaßen. Sie waren vom di-trigonalen-pyramidalen Typ.

**2. Experimentelle Anordnung.** Ein Cossor-Kathodenstrahlzoszillograph wurde bei dieser Untersuchung benutzt. Er wurde in der üblichen Weise mit Cossor-Spannungsteil und Cossor-Zeitablenkungsapparat verwendet. Als Wechselstromquelle diente ein Max-Levy-Umformer, der an 220 Volt Primärspannung einen 50-periodischen Wechselstrom von 220 bis 250 Volt im Sekundärkreis liefert. Die Schaltung gibt Fig. 1. Ein Widerstand von 80000 Ohm wurde in Serie mit einem kleinen einstellbaren Kastenwiderstand an die Sekundärklemmen des Umformers angeschlossen. Das eine Ende des veränderlichen Widerstandes wurde geerdet und das andere Ende *B* über den Stöpselkontakt *K*<sub>1</sub> an die eine Platte des Oszillographen gelegt. Die gegenüberliegende Platte wurde geerdet. Durch Einstellen des

<sup>1)</sup> Chakravarty u. Khastgir, ZS. f. Phys. **105**, 88, 1937, Nr. 1/2.

Kastenwiderstandes konnten Wechselspannungen von 5 bis 15 Volt schnell eingeschaltet werden. Diese Spannungen ergaben fast sinusförmige Wellenzüge auf den Fluoreszenzschirm des Oszillographen. Um Aufzeichnungen der gleichgerichteten Spannungen zu erhalten, wurde der Stöpsel  $K_1$  herausgenommen und  $K_2$  eingestöpselt, so daß das Ende  $B$  des Kastenwiderstandes mit einem Ende des Carborundkristalles verbunden war. Das andere Ende des Kristalles stand mit der Ablenkungsplatte des Oszillographen in Verbindung; die anderen Verbindungen blieben ungeändert. Da der Kristallwiderstand sehr viel kleiner war als der innere Widerstand des Hochvakuumoszillographen, war praktisch die Maximalamplitude mit eingeschaltetem

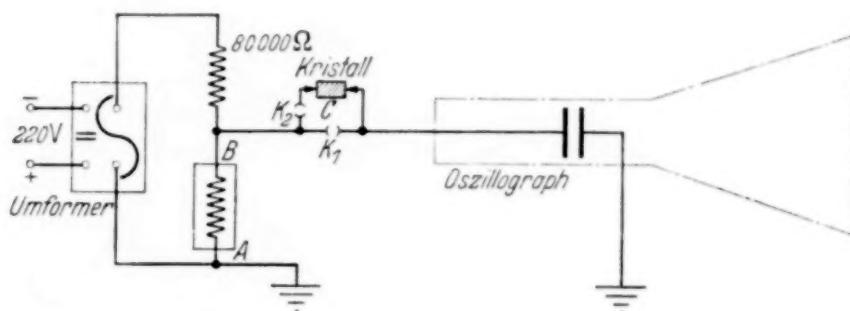


Fig. 1.

Kristall gleich der Amplitude der an die Ablenkplatten des Oszillographen gelegten nichtgleichgerichteten Spannung.

Die Halterung des Kristalls wurde in der folgenden Weise vorgenommen. Ein enges Glasrohr wurde an einem Ende weiter verengt und der gründlich gereinigte Kristall mit Siegellack in diesem Ende befestigt, so daß die eine Kristallhälfte heraussah. Die Röhre wurde mit sauberem Quecksilber gefüllt und dann in einer etwas weiteren, ebenfalls quecksilbergefüllten Röhren so befestigt, daß der herausschauende Teil des Kristalls ins Quecksilber taucht und nur einen geringen Abstand zwischen den Quecksilberelektroden läßt (vgl. Fig. 2a). In beiden Röhren führten Drähte zum Quecksilber. Mit dem derart gehaltenen Kristall wurde für verschiedene Spannungen zwischen 3 und 9 Volt die Gleichrichtung beobachtet. Die oszillographischen Aufnahmen zeigen jedoch verhältnismäßig wenig Gleichrichtung. Das ist verursacht dadurch, daß die Stromflußrichtung durch den Kristall nicht einheitlich ist und nur ein *mittlerer* Gleichrichtungseffekt für eine ganze Anzahl von Richtungen beobachtet wird.

Um die Volumengleichrichtung im Kristall in einer *bestimmten* Richtung zu untersuchen, wurde der Kristall zwischen zwei gleiche metallene Kontaktspitzen geklemmt, die in den zwei Teilen einer Hartgummiklammer be-

festigt waren und durch eine Stahlfeder zusammengedrückt wurden (vgl. Fig. 2 b). Mit dem so gehaltenen Kristall zeigten die Oszillogramme eine beträchtliche Gleichrichtung. Es wurde dann geprüft, ob die beobachtete Gleichrichtung nicht von Sperrsichteffekten herrührt. Die Gleichrichtung an den Kontaktstellen infolge Sperrsichteffektes an den beiden Enden des Kristalls muß entgegengesetzte Richtung haben. Wenn der beobachtete Effekt wirklich nur von solcher Sperrsichtgleichrichtung herrührt, würde das Vorzeichen dieser Gleichrichtung in zufälliger Weise so oder so wechseln beim Ändern der Kontaktpunkte auf den gleichbleibenden Flächen des Kristalls. Mit Hilfe eines Galvanometers wurde jedoch gezeigt, daß,

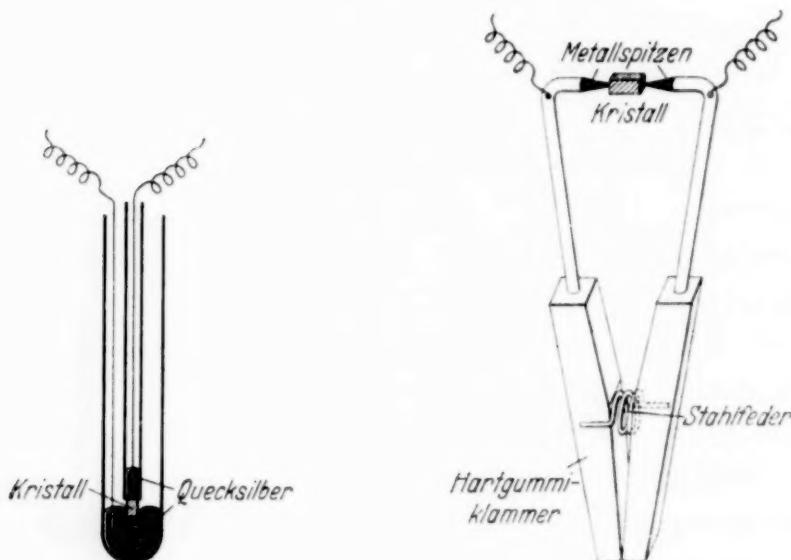


Fig. 2a.

Fig. 2b.

wenn der Strom in einer Richtung größer war als in der entgegengesetzten, dies *immer* so ist, auch wenn die Kontaktpunkte auf denselben zwei Kristallflächen eine große Anzahl von Malen in zufälliger Weise verschoben wurden. Dies zeigt, daß das Vorzeichen der Gleichrichtung dasselbe bleibt, und es kann daraus geschlossen werden, daß die an den beiden Kontaktpunkten verschiedene Sperrsichtgleichrichtung sehr klein sein muß. Es ergab sich, daß das Vorzeichen der Gleichrichtung nur wechselt, wenn der Kristall um  $180^\circ$  gedreht wurde. Es muß hinzugefügt werden, daß mit einem empfindlichen Galvanometer praktisch keine Gleichrichtung gefunden wurde, wenn andere Kristalle, wie Eisenpyrit, Magnetit oder Galena, zwischen die metallenen Kontaktspitzen geklemmt wurden.

**3. Oszillographische Aufnahmen und experimentelle Ergebnisse.** Die Oszillogramme von gleichgerichteten Spannungen mit Carborund zwischen

den Metallspitzen zeigt Fig. 3 nebeneinander mit den entsprechenden Oszillogrammen der nichtgleichgerichteten Wechselspannungen.

Das Gleichrichtungsverhältnis, das als Quotient der Differenz der Ströme in entgegengesetzter Richtung zum Wert des größeren von beiden definiert ist, wurde aus den Oszillogrammen berechnet. Wenn  $D_1$  der Abstand zwischen den beiden Extremwerten entgegengesetzter Richtung

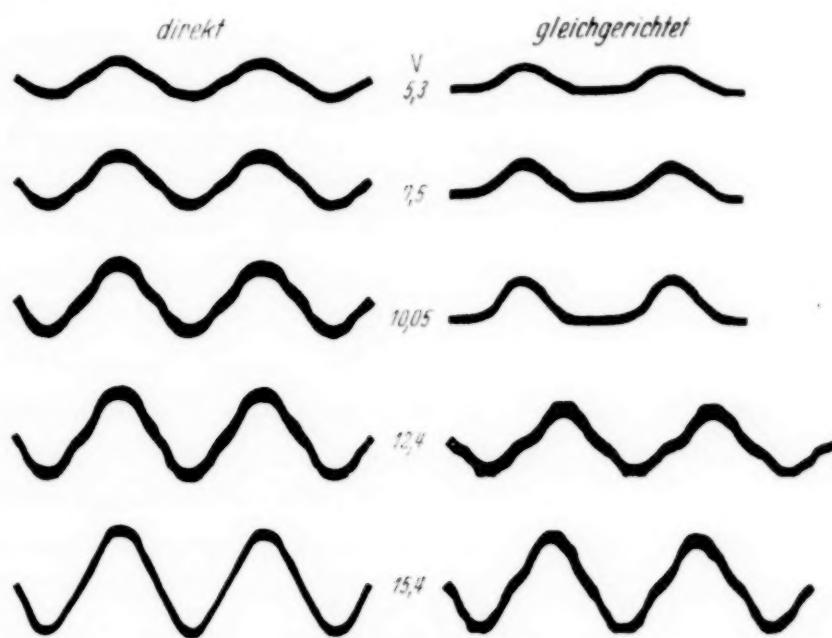


Fig. 3.

in einem Oszillogramm des nichtgleichgerichteten Stromes ist und  $D_2$  der entsprechende Abstand im Oszillogramm des zugehörigen gleichgerichteten, dann ist die Gleichrichtung gegeben durch

$$R = \frac{D_1/2 - (D_2 - D_1/2)}{D_1/2},$$

$$= \frac{2(D_1 - D_2)}{D_1}.$$

In Tabelle 1 sind die so berechneten Werte für das Gleichrichtungsverhältnis verschiedener Wechselspannungen an dem zwischen die Metallspitzen geklemmten Kristall gegeben. Dies Gleichrichtungsverhältnis verringert sich mit zunehmender Spannung. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn der Kristall sich zwischen Quecksilberelektroden mit großen Kontaktflächen befand.

Es muß hier hinzugefügt werden, daß die Abnahme der Volumengleichrichtung mit dem Wachsen der angelegten Spannung schon früher

Tabelle 1.

Wechselspannung in Volt	Gleichrichtungs- verhältnis $R$	Wechselspannung in Volt	Gleichrichtungs- verhältnis $R$
5,3	0,84	12,4	0,50
7,5	0,78	15,4	0,32
10,05	0,72		

von Khastgir und Das Gupta<sup>1)</sup> mittels der Galvanometermethode beobachtet worden ist. Henninger<sup>2)</sup> hat kürzlich den Widerstand von Siliciumcarbidkristallen bei verschiedenen angelegten Spannungen und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Seine Arbeit hat gezeigt, daß bei einer gewissen Temperatur eine beträchtliche Differenz vorhanden ist zwischen den Widerstandswerten für die beiden entgegengesetzten Richtungen bei Spannungen von nur 2 Volt. Wenn die Spannung jedoch 120 Volt beträgt, konnte Henninger keine Differenz in den Widerständen für die entgegengesetzten Stromrichtungen finden. Diese experimentellen Ergebnisse scheinen mit unseren Beobachtungen übereinzustimmen.

**4. Zusammenfassung.** Oszillogramme von 50-periodigem Wechselstrom, der durch ein Carborundkristall zwischen Quecksilberelektroden mit großen Kontaktflächen gleichgerichtet war, wurden bei verschiedenen Spannungen aufgenommen. Die Richtung des Stromflusses durch den Kristall war dabei nicht einheitlich und definiert, es wurde nur ein über eine ganze Anzahl von Richtungen gemittelter Effekt beobachtet. Um die unipolare elektrische Leitfähigkeit für eine definierte Stromrichtung zu untersuchen, wurde der Kristall zwischen zwei gleiche Metallspitzen eingeklemmt. Die Oszillogramme mit dem so gehaltenen Kristall zeigen beträchtliche Gleichrichtung. Es wurde endgültig gezeigt, daß der beobachtete Effekt von keiner Sperrsichtgleichrichtung an den Enden des Kristalls herrührt.

Die Werte des Gleichrichtungsverhältnisses für verschiedene Spannungen wurde aus den Oszillogrammen gewonnen. Der so erhaltene Wert nimmt allmählich ab mit dem Anwachsen der benutzten Spannung.

*Dacca (Indien), Universität Dacca, Physikalische Abteilung.*

<sup>1)</sup> Khastgir u. Das Gupta, Indian Journ. Phys. **9**, 255, 1935. —

<sup>2)</sup> Henninger, Ann. d. Phys. **28**, 258, 1937.

# Über das Verhalten der Frequenz und Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten bei plötzlichen Änderungen der Feldbedingungen\*).

Von R. Gebauer in Berlin-Charlottenburg.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1938.)

Im Hinblick auf die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation für die zusammengehörenden Größen *Energie* und *Zeit* wurden die Änderungen der Aufspaltung und Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten von  $H_x$  und  $H_z$  bei plötzlichen Umstellungen der Feldbedingungen untersucht. Nach der Theorie sollte die Dauer der jeweiligen Stark-Effekt-Periode eine *untere Grenze* für die Beobachtbarkeit dieser Effekte bilden. Die Versuche ergaben tatsächlich, daß diese Grenze zwar erreicht, aber nicht unterschritten werden kann.

## 1. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem der Einstellgeschwindigkeit von *Frequenz* (Energie) und *Polarisation* des linearen Stark-Effektes bei plötzlichen Änderungen der Feldbedingungen behandelt. Frühere Untersuchungen von Rausch von Traubenberg, Gebauer und Schrödinger<sup>1)</sup>, welche das Problem für die Frequenz experimentell und theoretisch behandelten, führten zu dem Ergebnis, daß den Bemühungen, eine Stark-Effekt-Aufspaltung bei möglichst kurzer Dauer der Feldänderungen zu beobachten, eine *Grenze* gesetzt ist durch die Heisenbergsche *Unbestimmtheitsrelation*<sup>2)</sup>. Deren Aussagen gehen jedoch, wie wir sehen werden, in unserem speziellen Falle konform mit denen der klassischen Theorie. Die Plancksche Konstante  $h$  tritt nämlich in den Rechnungen gar nicht explizit auf. Entsprechendes trifft bekanntlich auch für die Theorie der Stoß- und Strahlungsdämpfung zu, soweit es sich um Übergänge zwischen einem angeregten und dem Grundzustand<sup>3)</sup> des Atoms handelt.

\*) Kieler Habilitationsschrift.

<sup>1)</sup> H. Rausch von Traubenberg, R. Gebauer u. E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **78**, 309, 1932. Ältere Literatur: K. Försterling, ebenda **10**, 387, 1922; J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193, 1923; H. Rausch von Traubenberg, Phys. ZS. **25**, 607, 1924; B. M. Bloch, ZS. f. Phys. **35**, 894, 1926; H. Rausch von Traubenberg u. R. Gebauer, ebenda **44**, 762, 1927. —

<sup>2)</sup> Der Zusammenhang mit der Unbestimmtheitsrelation und daß die dadurch bedingte Grenze der Beobachtbarkeit erreicht wurde, kommt in den früheren Untersuchungen (l. c.) nicht explizit zum Ausdruck, ist aber in dem experimentellen Ergebnis enthalten. Siehe dazu Anmerkung 1, S. 88 und Messungsergebnisse, Tabelle 2 (Pl.-Nr. KZ 16). — <sup>3)</sup> Dieser besitzt wegen seiner unendlichen Lebensdauer eine exakt definierte Energie. Die Breite einer Spektrallinie, welche durch Kombination eines Anregungszustandes der mittleren Lebensdauer  $\tau_n$  mit dem Grundzustand entsteht, ist daher allein durch die Unschärfe des oberen Energieniveaus bestimmt und wird gleich  $1/\tau_n$ .

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand im I. Teil, welcher sich mit der Beobachtung der *Zeitabhängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung* bei Umklappung der Feldrichtung um  $180^\circ$  und zeitlicher Änderung der Feldstärke befaßt, in einer experimentellen Prüfung der Forderung der Unbestimmtheitsrelation, daß auch durch *verfeinerte* optische Beobachtungshilfsmittel die zugelassene untere Grenze der Beobachtbarkeit einer Stark-Effekt-Aufspaltung nur erreicht, aber nicht unterschritten werden könne und daß eine genauere Erfassung der Frequenz eine ungenauere Erfassung der Zeit zur Folge haben müßte. Im II. Teil beschäftigen wir uns mit der *Zeitabhängigkeit der Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten* von  $H_\gamma$  bei plötzlicher Drehung der Feldrichtung um  $90^\circ$ <sup>1)</sup>. Wie unter I. ergaben auch hier die Versuche, daß die von der Ungenauigkeitsrelation zugelassene untere Grenze der Beobachtbarkeit zwar erreicht, aber nicht unterschritten werden kann.

## 2. Theorie.

Eine exakte Durchrechnung unserer Probleme, insbesondere des zweiten, wäre sehr kompliziert. Eine Abschätzung des Erreichbaren dagegen läßt

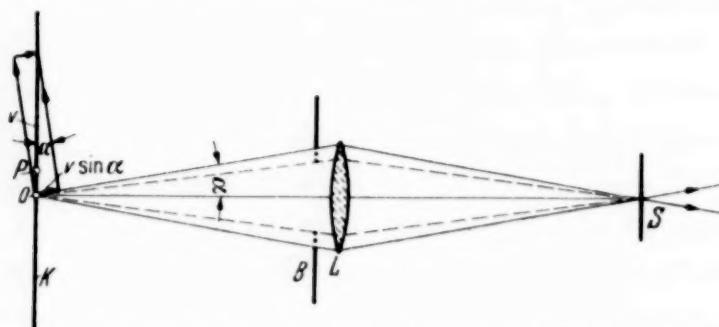


Fig. 1. Schematische Figur zur Erläuterung der Linienbreite.

sich nach Heisenberg<sup>2)</sup> und Schrödinger<sup>3)</sup> mit sehr einfachen Mitteln durchführen. Dazu sei kurz auf die Versuchsanordnung hingewiesen (siehe Fig. 1). Der zu untersuchende Kanalstrahl  $K$  wird mit Hilfe einer Linse  $L$  — den wirksamen Aperturwinkel  $\alpha$  können wir uns durch eine Blende  $B$  verschieden groß gemacht denken — auf den Spalt  $S$  des Spektrographen abgebildet. Die Geschwindigkeit der leuchtenden Atome im Strahl sei  $v$

<sup>1)</sup> Anläßlich der früheren Untersuchungen, welche ich gemeinsam mit H. Rausch von Traubenberg u. E. Schrödinger ausführte (l. c.), wurde von Herrn E. Schrödinger in einer brieflichen Mitteilung das Problem angeregt, die Felder rechtwinklig zu kreuzen, statt antiparallel zu machen.

<sup>2)</sup> W. Heisenberg, Die Physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, S. 59. Leipzig, Verlag S. Hirzel, 1930. — <sup>3)</sup> E. Schrödinger, l. c., Theoretischer Teil.

und  $v$  die Frequenz des von ihnen ausgesandten monochromatischen Lichtes. Man bemüht sich jetzt nun, vom Licht eines begrenzten Stückes  $\overline{OP} = \Delta s$  entlang des Kanalstrahles möglichst scharfe Spektrallinien zu erhalten. Diesem Bestreben ist aber eine Grenze gesetzt, da der Wellenzug, den das leuchtende Atom während des Durchfliegens der Strecke  $\overline{OP} = \Delta s$  aussendet, eine endliche zeitliche Länge  $T' = \Delta s/v$  sec besitzt. Nach den Gesetzen der Optik kann daher sein Frequenzwert nur mit einer Unschärfe  $\Delta r'$  definiert sein, die um so größer ausfällt, je kürzer er ist. Die im Spektroskop beobachtete Linie zeigt demnach eine Breite der Größenordnung

$$\Delta r' \sim \frac{1}{T'} \sim \frac{v}{\Delta s} \text{ sec}^{-1}. \quad (I)$$

Dasselbe Phänomen kann man nach Bohr und Heisenberg (l. c.) auch in anderer Weise auffassen: Die Abbildung des Kanalstrahles erfordert ein Objektiv mit endlichem Aperturwinkel  $\alpha$ . Dadurch werden im Spektroskop nicht allein die senkrecht zum Kanalstrahl emittierten Lichtstrahlen beobachtet, sondern auch noch alle diejenigen, die Winkel bis zum Aperturwinkel  $\alpha$  mit der Blickrichtung einschließen.  $v \sin \alpha$  ist die maximale einseitige Geschwindigkeitskomponente (siehe Fig. 1), welche durch das Objektiv erfaßt wird. Die beobachtete Spektrallinie zeigt demnach eine *Doppler-Breite*  $\frac{v \sin \alpha}{c}$ . Soll insbesondere das Objektiv gerade imstande sein, die beiden Punkte  $O, P$  im Abstande  $\Delta s$  zu trennen, dann muß der Aperturwinkel  $\alpha$  mindestens von der durch die Gleichung  $\sin \alpha = \lambda/\Delta s$  bestimmten Größenordnung sein. Setzen wir den daraus für  $\Delta s$  sich ergebenden Wert in (I) ein, so sehen wir, daß die Linienbreite gleich der Doppler-Breite wird:

$$\Delta r' \sim \frac{1}{T'} \sim \frac{v}{\Delta s} \sim \frac{v \sin \alpha}{c}. \quad (I')$$

Aus dem Gesagten geht hervor, daß eine Stark-Effekt-*Aufspaltung*  $\Delta r$  oder *Polarisationsänderung* erst dann erfaßbar sein wird, wenn sie die Linienbreite  $\Delta r'$  übersteigt, d. h. wenn

$$\Delta r \gtrsim \Delta r' \quad (II)$$

ist. Nun ist nach Gleichung (I)  $T' = 1/\Delta r'$  die „Zeitdauer der Beobachtung“; andererseits läßt sich auch der Aufspaltung  $\Delta r$  die Stark-Effekt-

Periode (Präzessionsperiode)  $T = 1/\Delta r$  zuordnen<sup>1)</sup>. Die Beziehung (II) läßt sich daher auch in der Form schreiben:

$$T' \Delta r \gtrsim 1; \quad (III)$$

oder

$$T' \gtrsim T, \quad (IV)$$

d. h. die *Beobachtungszeit* muß *größer* sein als die *Stark-Effekt-Periode*. Wie schon bemerkt, tritt in unserem speziellen Problem die Plancksche Konstante  $h$  nicht explizit auf, d. h. klassische und Quantentheorie führen zu demselben Resultat.

Im Experiment sind die Größen  $T'$  und  $\Delta r$  unmittelbar der Messung zugänglich. Das Produkt aus ihren Werten sollte also im günstigsten Falle die Größenordnung 1 erreichen können.

Da in Gleichung (II) bis (IV) der Aperturwinkel  $\alpha$  und die Geschwindigkeit  $v$  nicht vorkommen, sieht man, daß ein Unterschreiten der angegebenen Grenzen durch keine Veränderung der Beobachtungsbedingungen möglich sein dürfte.

### 3. Messungen.

#### 1. Beobachtung der Zeitabhängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung der Wasserstofflinien $H_\beta$ und $H_\gamma$ bei Umklappung der Feldrichtung um 180°.

a) *Feldanordnung; Apparatur.* Das Prinzip der für diese Untersuchungen benutzten Feldanordnung möge an Hand der schematischen Fig. 2 erläutert werden. Die vertikale Gerade falle mit der Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen zusammen. Auf derselben ist der von den Kanalstrahlen zurückgelegte Weg  $S = r t$  cm aufgetragen. Der Anfangspunkt der Zeit deckt sich mit dem Nullpunkt der Feldstärke („neutraler Punkt“,  $F = 0, S = 0$ ). Durch die horizontalen Pfeile sei Größe und Richtung des Feldes veranschaulicht. Die Feldstärke geht proportional mit  $t$  bzw.  $S = rt$ . Der in Bewegungsrichtung vorhandene Feldgradient  $\partial F / \partial s$  ist jeweils konstant und kann (die gesamte Feldänderung erfolgt stets auf gleicher Strecke  $s_0$ ) durch Änderung der Feldstärke  $F$  variiert werden (siehe Fig. 2a, 2b und 2c), d. h. ein bestimmter Feldwert  $F$  Volt/cm wird von den bewegten Atomen vom neutralen Punkt aus in größerer oder kürzerer Zeit erreicht, ent-

<sup>1)</sup> In der früheren Arbeit, l. e., Experimenteller Teil, wurde die Stark-Effekt-Periode klassisch als Schwingungsperiode  $\tau_f$  des Elektrons um die Feldlinienrichtung definiert. Wie eine einfache Überlegung zeigt, ist der klassische Wert  $\tau_f$  für  $H_\beta$  etwa doppelt so groß, wie der quantentheoretische  $T = 1/\Delta r$ , d. h. wenn die klassische Periode um etwa die Hälfte unterschritten wird, wird die quantentheoretische Periode etwa erreicht.

g (II)  
(III)  
(IV)  
riode.  
xsche  
ihrenssung  
gsten  
ndig-  
enen  
glichsser-  
ogen  
ntert  
anal-  
ück-  
eckt  
= 0).  
ver-  
Der  
tant  
e  $s_0$ )  
2c),  
nen  
ent-  
ekt-  
ien-  
ert  $\tau_f$   
1. h.  
die

sprechend einem kleineren oder größeren Feldgradienten. Da die Stark-Effekt-Periode  $T$  mit  $1/F$  und daher auch mit  $1/t$  bzw.  $1/S$  geht, so gibt es stets eine dem jeweiligen Feldgradienten entsprechende Stelle  $P_0$  auf der S-Achse, für welche die seit dem Durchgang des Atoms durch den Nullpunkt des Feldes verflossene Zeit  $T'$  gleich der Stark-Effekt-Periode  $T$  wird. Wir interessieren uns nun für die untere Grenze der Entfernung  $s' = rT'$ , in welcher vom neutralen Punkt in Strahlrichtung die Linien

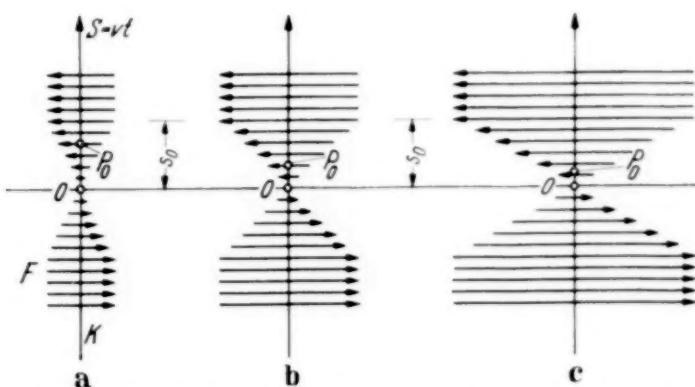


Fig. 2. Schematische Darstellung des Feldverlaufes in der Anordnung für die Beobachtung der Zeitabhängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung.

sich zu trennen beginnen. Nach den theoretischen Überlegungen [Abschnitt 2, Gleichung (IV)] kann dies erst für Entfernungen eintreten, für welche die Beobachtungsdauer  $T' \gtrsim T$  ist. Die untere Grenze der Entfernung ist der während einer Stark-Effekt-Periode zurückgelegte Weg  $s = rT$  (die jeweilige Strecke  $\overline{OP_0}$ ).

Um einen Überblick über die in Frage kommenden Größen und über die für die praktische Durchführung unserer Aufgabe zu erfüllenden Voraussetzungen zu bekommen, berechnen wir in Tabelle 1 für Grobzerlegung der Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  die Aufspaltung  $\Delta r$ , die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$  und den während einer Stark-Effekt-Periode zurückgelegten Weg  $s$  als Funktion der Feldstärke  $F$ .

Zur Erläuterung der Tabelle 1 geben wir ein Zahlenbeispiel:  $H_\beta$ ,  $F = 2000$  Volt/cm. Die Stark-Effekt-Periode  $T$  beträgt bei dieser Feldstärke  $3,1 \cdot 10^{-11}$  sec. Das leuchtende Atom, welches sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  von  $7,8 \cdot 10^7$  cm/sec bewegt, legt während einer Zeit  $2T = 6,2 \cdot 10^{-11}$  sec einen Weg  $2s$  von einer Stelle  $24,5 \cdot 10^{-4}$  cm unterhalb bis zu einer Stelle  $P_0$   $24,5 \cdot 10^{-4}$  cm oberhalb des neutralen Punktes zurück. Der Feldgradient sei so gewählt, daß an den Endpunkten dieses Zeitintervalls eine Feldstärke von  $-2000$  bzw.  $+2000$  Volt/cm herrsche. Das bewegte Atom ist somit der Einwirkung eines außerordentlich rasch

veränderlichen Feldes ausgesetzt<sup>1)</sup>. Eine Aufspaltung sollte erst bei einer Beobachtungsdauer  $T' \gtrsim T = 3,1 \cdot 10^{-11}$  sec, oder in einer Entfernung  $s' \gtrsim s = 24,5 \cdot 10^{-4}$  cm, d. h. für Feldstärken  $F \gtrsim 2000$  Volt/cm beobachtbar werden.

Tabelle 1. Aufspaltung  $\Delta r$ <sup>2)</sup>, Stark-Effekt-Periode  $T = 1/4r$  und Weg  $s$  während einer Stark-Effekt-Periode als Funktion der Feldstärke  $F$  für die Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  bei Beobachtung der  $\pi$ -Intensität. Kanalstrahlgeschwindigkeit  $r = 7,8 \cdot 10^7$  cm/sec.

$F$ Volt/cm	$\Delta r$ sec <sup>-1</sup>	$T$ sec	$s$ cm
$H_\beta$ : $\lambda = 4861,327$ Å.			
500	$0,08 \cdot 10^{11}$	$13,0 \cdot 10^{-11}$	$98,0 \cdot 10^{-4}$
1 000	$0,16 \cdot 10^{11}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$49,0 \cdot 10^{-4}$
2 000	$0,32 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$24,5 \cdot 10^{-4}$
3 000	$0,48 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$16,3 \cdot 10^{-4}$
4 000	$0,64 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$12,3 \cdot 10^{-4}$
5 000	$0,80 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$
10 000	$1,60 \cdot 10^{11}$	$0,6 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
$H_\gamma$ : $\lambda = 4340,466$ Å.			
1 000	$0,33 \cdot 10^{11}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$24,2 \cdot 10^{-4}$
2 000	$0,64 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$12,1 \cdot 10^{-4}$
3 000	$0,98 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
4 000	$1,31 \cdot 10^{11}$	$0,8 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
5 000	$1,64 \cdot 10^{11}$	$0,6 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
10 000	$3,28 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Aus der Tabelle und dem Zahlenbeispiel kann man entnehmen, daß es sich um die Erfassung außerordentlich kurzer Zeiten handelt und daß damit an die technische Feldanordnung sowie an die Durchführung der Messungen große Anforderungen gestellt sind. Nachdem bei 3600 Volt/cm eine Messung<sup>3)</sup> vorlag und außerdem die Aussichten auf Erfolg mit ab-

<sup>1)</sup> Wollte man dasselbe Experiment mit *ruhenden* Atomen machen, dann wäre die Erzeugung eines Wechselfeldes erforderlich, welches bei einer maximalen Feldstärke von 2000 Volt/cm eine Frequenz  $n = 1/4 T = 0,8 \cdot 10^{10}$  sec<sup>-1</sup> — einer Wellenlänge von etwa 3 cm entsprechend — besäße. Eine Aufspaltung wäre dann erst zu erwarten, wenn das Wechselfeld von Null bis zur Feldstärke von 2000 Volt/cm in einer Zeit  $T' \gtrsim 3,1 \cdot 10^{-11}$  sec ansteige. Diese angedeutete Methode ist zwar prinzipiell möglich, aber zur Zeit praktisch undurchführbar (vgl. D. Blochinze w. Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 501, 1933). Bei der verwendeten Methode ist, dank der hohen Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, das zeitliche Nacheinander in ein räumliches Nebeneinander übergeführt. Die Kanalstrahlen erweisen sich hierbei als „Zeitlupe“ stärkster Vergrößerung. — <sup>2)</sup> Die Aufspaltung  $\Delta r$  ist für  $H_\beta$  der Kurve I und für  $H_\gamma$  der Kurve III der Fig. 6 entnommen. — <sup>3)</sup> (L. c.) Auf eine Geschwindigkeitsbestimmung der Strahlen und eine genaue Ermittlung der Feldstärke aus der Grobzerlegung war verzichtet worden.

nehmender Feldstärke zunehmen, weil  $T$  und  $s$  entsprechend zunehmen, war es für die vorliegende Arbeit erforderlich, bei möglichst kleinen Feldstärken (etwa 2000 Volt/cm und weniger) zu arbeiten. Der Nachweis einer Aufspaltung aber bei diesen Feldstärken machte die Verwendung eines leistungsfähigeren Spektrographen notwendig.

Die technische Ausführung der Feldanordnung, welche der schematischen Fig. 2 zugrunde liegt und von Rausch von Traubenberg und Gebauer anlässlich der gemeinsamen früheren Untersuchungen (1. c.) entwickelt wurde, konnte unverändert beibehalten werden (Fig. 3). Diagonal gegenüberliegende Kondensatorplatten wurden auf gleichem Potential gehalten: 1 und 3 auf Null, 2 und 4 auf negativem. Dadurch konnte ein Feldlinienverlauf erreicht werden, welcher genau dem in Fig. 2 besprochenen entsprach. Durch dieses so gestaltete Feldgebiet wurde der von einer Austrittsdüse  $D$  mit einem Durchmesser von 0,5 mm und unmittelbar vor dem kritischen Feldgebiet nochmals durch die Blenden (Nasen)  $N$  mit einem Abstand von 0,1 mm ausgeblendete Kanalstrahl hindurchgeführt. Der Abstand der Kondensatorplatten betrug in horizontaler Richtung 0,7 und in vertikaler Richtung 0,2 mm.

Diese Anordnung zur Erzeugung des Feldes war auf einem Metallkonus  $K$  montiert und konnte von oben bequem in das Entladungsrohr eingeführt werden. Durch die metallische Verbindung mit der wassergekühlten Kathode des Entladungsrohres war gleichzeitig für gute Kühlung desselben gesorgt. Ein Dorn am Konus sorgte dafür, daß er nach einem Herausnehmen wieder in dieselbe Stellung gebracht werden konnte, so daß die schwierige Justierung erhalten blieb.

Als Entladungsrohr kam der bereits früher entwickelte Typ zur Anwendung, ein Kolben aus Duranglas mit einer Anode aus Wolframblech von 0,1 mm Dicke. Das Rohr wurde mit einer Stabilivoltanlage erregt und mit 15 mA bei 21 kV belastet. Die Evakuierung des Rohres war so getroffen, daß im Beobachtungsraum etwas geringerer Druck als im Entladungsraum vor der Kathode herrschte. Dadurch wurde erreicht, daß im Beobachtungsraum zum weitaus größten Teil (90%) bewegte Intensität

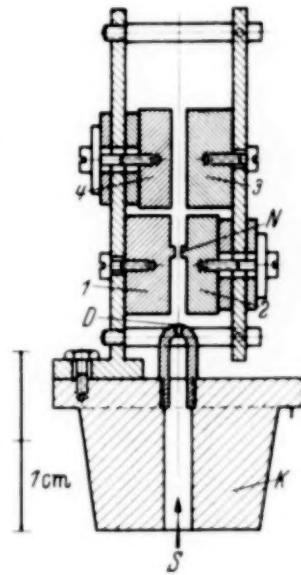


Fig. 3.

Technische Ausführung der Feldanordnung nach Rausch von Traubenberg und Gebauer für die Beobachtung der Zeithängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung.  $S$  Kanalstrahl, 1, 2, 3 und 4 Kondensatorplatten,  $D$  Austrittsdüse,  $N$  Strahlbegrenzung,  $K$  Metallkonus.

vorhanden war. Da unser Problem nur Sinn für *bewegte* Atome hat, war es notwendig, die Verteilung der Intensität auf ruhende und bewegte genau zu messen (siehe weiter unten). Die Feldspannung lieferte eine Gleichrichteranlage. Die gesamten Versuchsbedingungen wurden während der mehrstündigen Expositionszeiten genau konstant gehalten. Das photographische Material waren Agfa-Platten für Sternlichtaufnahmen.

Gegenüber den früheren Untersuchungen wurden die optischen Beobachtungshilfsmittel *verfeinert* durch Verwendung eines Spektralapparates, welcher bei gleicher Zahl (drei) und Größe der Prismen und gleichem Linsendurchmesser (8 cm) etwa die doppelte Brennweite von Kollimator und Kamera besaß ( $f = 114$  cm). Die Basislänge eines jeden Prismas war 9 cm. Dieser Dreiprismenapparat wurde im Institut gebaut und war vollständig mit Steinheilscher Optik ausgestattet. Die Werte des Brechungsexponenten  $n$  für eine Anzahl von Wellenlängen und der Dispersion  $dn/d\lambda$  sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Bei einer Gesamtbasis der Prismen von 27 cm ergibt sich daraus ein theoretisches Auflösungsvermögen  $A = b \cdot dn/d\lambda$ <sup>1)</sup> zwischen  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  von 62100. Die lineare Trennungsschärfe  $As = \lambda/\sin z$  der Objektive hat bei voller Öffnung (Aperturwinkel  $z = 20^\circ$ ) für  $H_\beta$  einen Wert von  $13,8 \cdot 10^{-4}$  cm und für  $H_\gamma$  von  $12,3 \cdot 10^{-4}$  cm. Die Dispersion betrug 9,6 Å/mm bei  $H_\beta$  und 5,7 Å/mm bei  $H_\gamma$  gegenüber 16,8 und 10,0 Å/mm bei den früheren Untersuchungen.

Tabelle 2. Brechungsexponent  $n$  und Dispersion  $dn/d\lambda$  des Prismenmaterials.

Wellenlänge in cm	$d\lambda$ in cm	$n$	$dn$	$dn/d\lambda$ in $\text{cm}^{-1}$
$6,563 \cdot 10^{-5}$	$0,670 \cdot 10^{-5}$	1,6431	0,0056	836
$5,893 \cdot 10^{-5}$	$1,032 \cdot 10^{-5}$	1,6487	0,0136	1320
$4,861 \cdot 10^{-5}$	$0,521 \cdot 10^{-5}$	1,6623	0,0120	2300
$4,340 \cdot 10^{-5}$		1,6743		

Auf den Spalt dieses Spektrographen wurde der Kanalstrahl aus dem Feldgebiet in natürlicher Größe senkrecht zur Strahl- und Geschwindigkeitsrichtung abgebildet. Auf die Besprechung der erhaltenen charakteristi-

<sup>1)</sup> Nach A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären (im Erscheinen), schreibt man einfacher das Auflösungsvermögen eines beliebigen Spektrographen  $A = \frac{a}{f} \cdot \frac{dx}{d\lambda} \cdot \cos z$ ;  $a/f$  ist das Öffnungsverhältnis der Kamera,  $\frac{dx}{d\lambda}$  die lineare Dispersion und  $z$  die Plattenneigung. In der Formel kommen nur leicht meßbare Größen vor.

sehen Spektralaufnahmen, von denen die Aufnahmen Nr. 125 und 126 in Fig. 7a und 7b wiedergegeben sind, wird in Abschnitt e eingegangen.

b) *Die Linien  $H_{\beta}$  und  $H_{\gamma}$  bei Grob- und Feinzerlegung.* Für das Verständnis und die Auswertung der erhaltenen Aufspaltungsbilder ist es nützlich, an einige Tatsachen über den gewöhnlichen linearen Stark-Effekt der beobachteten Linien  $H_{\beta}$  und  $H_{\gamma}$  zu erinnern. In dem Feldstärkeintervall von etwa 1000 bis 100000 Volt/cm (die vorliegenden Untersuchungen betreffen das Gebiet von etwa 1000 bis 10000 Volt/cm) spaltet jede Balmer-Linie bei transversaler Beobachtung symmetrisch in eine Anzahl parallel ( $\pi$ ) und senkrecht ( $\sigma$ ) zum Feld polarisierte Komponenten auf. Die Frequenzänderung einer Komponente gegen die feldfreie Linie läßt sich dann durch die bekannte Beziehung (V) darstellen:

$$\Delta r \text{ sec}^{-1} = \frac{3 h \cdot F}{8 \pi^2 m e (300)} (n' s' - n'' s'') = C \cdot F \cdot N^1; \quad (V)$$

oder, wenn wir zur Abkürzung  $CF = C'$  setzen, erhalten wir

$$\Delta r = C' N. \quad (V')$$

Darin bedeuten  $C = 1,9317 \cdot 10^6$  eine Konstante,  $F$  die Feldstärke in Volt/cm und  $N = n' s' - n'' s''$  eine ganze Zahl, nämlich die im Einheitsmaßstab  $C' = CF$  gemessene Verschiebung der jeweiligen Komponente gegen die ursprüngliche Linie. Die folgenden Fig. 4a und 4b geben die entsprechenden Aufspaltungsbilder wieder.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komponenten sind nach unten bzw. oben aufgetragen. Die Länge der Striche ist ein Maß ihrer von Schrödinger<sup>2)</sup> berechneten Intensität und die beigefügten Zahlen geben die Größe  $N = n' s' - n'' s''$  an. Solange benachbarte Komponenten voneinander getrennt sind, wie in den Schaubildern zum Ausdruck kommt, sprechen wir von *Feinaufspaltung*. Wird die Feldstärke geringer, so werden schließlich benachbarte Komponenten nicht mehr aufgelöst, aber trotzdem bleibt wegen Intensität und Lage der zusammenfallenden Komponentengruppen noch eine Aufspaltung, die sogenannte *Grobzerlegung*, bis zu einer gewissen Feldstärke bestehen. Aus den Fig. 4a und 4b ersieht man, daß bei Beobachtung der  $\pi$ -Intensität das Grobaufspaltungsbild sowohl von

<sup>1)</sup>  $n', s'$  beziehen sich auf den Anfangs-,  $n'', s''$  auf den Endzustand.  $n', n''$  bedeuten die Haupt- und  $s', s''$  die Stark-Effekt-Quantenzahlen. Für  $H_{\beta}$  haben diese Zahlen die Werte:  $n' = 4$ ,  $n'' = 2$ ,  $s'$  kann irgendeinen der Werte 3, 2, 1, 0, —1, —2, —3, und  $s''$  irgendeinen der Werte 1, 0, —1 annehmen; entsprechend für  $H_{\gamma}$ :  $n' = 5$ ,  $n'' = 2$  und wieder  $|s'| = 4$  und  $|s''| \leq 1$ . Die Übergänge, bei denen sich die Summe  $n + s$  der Quantenzahlen  $n$  und  $s$  um eine gerade (ungerade) Zahl ändert, entsprechen parallel ( $\pi$ ) [senkrecht ( $\sigma$ )] zum Feld polarisierten Komponenten. — <sup>2)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 80, 471, 1926.

$H_{\beta}$  als auch von  $H_{\gamma}$  aus *zwei* Komponenten, bei Beobachtung der  $\sigma$ -Intensität das Aufspaltungsbild von  $H_{\beta}$  — wegen des Fehlens einer Mittelkomponente — wieder aus *zwei*, das von  $H_{\gamma}$  dagegen aus *drei* Komponenten bestehen wird.

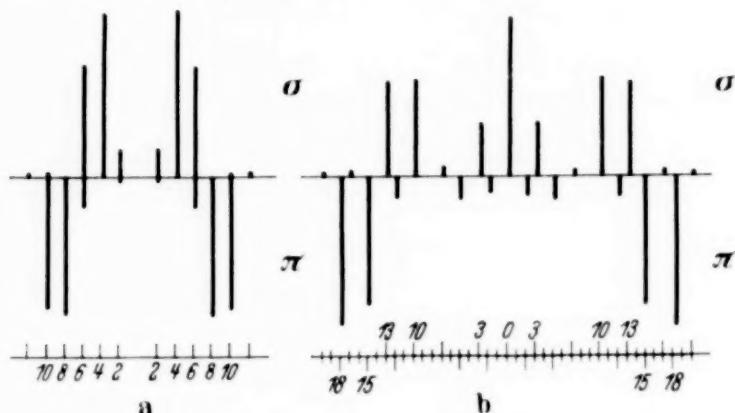


Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

Schematische Feinaufspaltungsbilder der Linien  $H_{\beta}$  und  $H_{\gamma}$ .  
Oben die  $\sigma$ -, unten die  $\pi$ -Komponenten.

Bei unseren Untersuchungen konnte auf die Anwendung eines Nicols zur Trennung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Intensität verzichtet werden, da die Eigenpolarisation des Dreiprismenspektralapparates<sup>1)</sup> vollständig ausreichte.



Fig. 5 a.

Fig. 5 b.

Fein- und Grobaufspaltungsbild der Linien  $H_{\beta}$ .  
Im wesentlichen die  $\pi$ -Intensität.

Bei Fig. 5 a ist die feldfreie Linie mit aufgenommen.

Dadurch kam z. B. bei den im Abschnitt I behandelten Untersuchungen im wesentlichen nur die  $\pi$ -Intensität zur Beobachtung. Zur weiteren Erläuterung des Zusammenhangs von Grob- und Feinaufspaltung geben wir in Fig. 5 zwei Aufnahmen von  $H_{\beta}$  wieder.

<sup>1)</sup> Das durch die Prismen laufende Licht muß sechs Grenzflächen Luft—Glas durchsetzen. Folglich ist der elektrisch parallel den Prismenflächen schwingende Anteil nach Durchlaufen der Prismen viel mehr geschwächt, als der senkrecht dazu schwingende Anteil. Bei der gegebenen Anordnung hatte der Spektralapparat die Wirkung eines in  $\pi$ -Stellung zum Felde befindlichen Nicols.

Ist die Frequenzänderung  $\Delta r$  irgendeiner Komponente relativ zurfeldfreien Linie gemessen, so kann daraus nach der Gleichung (V) die Feldstärke  $F$  in einfacher Weise bestimmt werden. Umgekehrt kann bei gegebener Feldstärke die dazugehörige Frequenzänderung nach (V) ausgerechnet werden. Bei Grobaufspaltung ist dieses Verfahren natürlich nicht mehr zulässig; wie man in diesem Falle zu verfahren hat, sei an Hand der folgenden Fig. 6 auseinandergesetzt: Die gestrichelten Geraden 2, 4, 6, 8 und 10 geben die Frequenzänderung der einzelnen Komponenten der Feinzerlegung von  $H_\beta$ . Deren Intensitäten wurden experimentell zu  $\sim 0:3:5:17:17$  bestimmt. Die Kurve I stellt nun den „Schwerpunkt“ der Komponenten der  $\pi$ -Intensität<sup>1)</sup> dar. Entsprechend wurde für  $H_\gamma$  verfahren. Die Kurven II und III beziehen sich auf  $\sigma$ - und  $\pi$ -Intensität der Grobzerlegung von  $H_\gamma$ . Aus Fig. 6 läßt sich nun bei gegebenem  $F$  die Aufspaltung  $\Delta r$  der Grobzerlegung und damit auch die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$  ermitteln; bei gemessenem  $\Delta r$  ergibt sich  $T$  direkt, und die Feldstärke kann der Kurve entnommen werden. Die Untersuchungen spielen sich in einem Feldstärkeintervall ab, in welchem nur Grobaufspaltung vorliegen kann.

c) Auswertung der Aufnahmen. Geschwindigkeitsbestimmung: Bestimmung des Anteils von bewegter und ruhender Intensität im Kanalstrahl. Von den erhaltenen Spektralaufnahmen sind in den Fig. 7a und 7b die Aufnahmen Nr. 125 und 126 der Linie  $H_\gamma$  wiedergegeben. Die Linien der Originalaufnahmen sind von außerordentlicher Schärfe. In den Gebieten maximaler Feldstärke liegt Feinaufspaltung vor (Komponenten  $\pi$  15 und  $\pi$  18 auf der lang- bzw. kurzwelligen Seite des Aufspaltungsbildes),

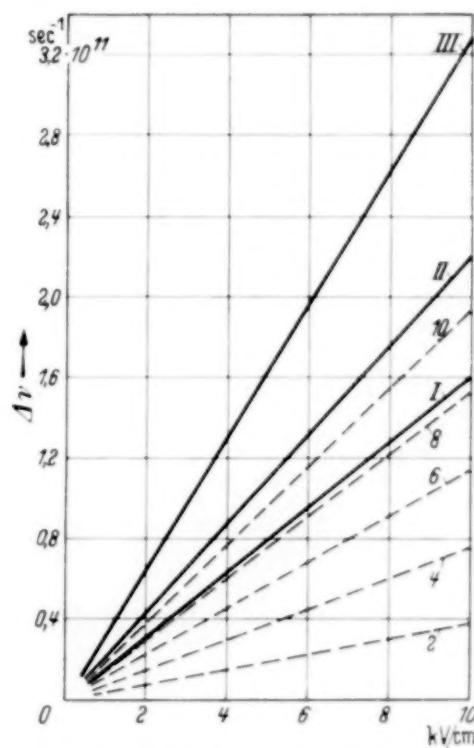


Fig. 6. Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Feldstärke für Fein- und Grobzerlegung von  $H_\beta$  und für Grobzerlegung von  $H_\gamma$ . 2, 4, 6, 8 und 10 beziehen sich auf die Feinaufspaltung und I auf die Grobaufspaltung (Beobachtung der  $\pi$ -Intensität von  $H_\beta$ ). II und III beziehen sich auf die Grobzerlegung von  $H_\gamma$  bei Beobachtung der  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Intensität.

<sup>1)</sup> Die  $\sigma$ -Intensität von  $H_\beta$  wird im folgenden nicht gebraucht.

welche bei kleinerer Feldstärke in je eine Grobaufspaltungskomponente übergeht.

Bei der Güte der erhaltenen Aufnahmen konnte daraus das Vergehen und Entstehen der Stark-Effekt-Aufspaltung zeitlich verfolgt werden.

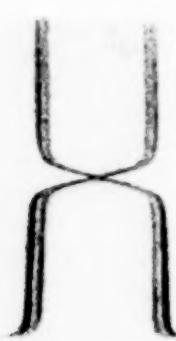


Fig. 7 a.



Fig. 7 b.

Charakteristische Aufspaltungsbilder der Linie  $H_2$  (Aufnahmen Nr. 125 und 126) zur Beobachtung der Zeitabhängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung.  $\pi$  Intensität. 5fache Vergrößerung.

sobald die Kanalstrahlgeschwindigkeit bekannt war. Letztere ergab sich zu  $7,8 \cdot 10^7$  cm/sec<sup>1)</sup>. Die Spektralbilder der Linien  $H_3$  und  $H_7$  wurden mit Hilfe eines Zeiss-Komparators ausgemessen. Das Meßverfahren sei

an Hand der Fig. 8 erläutert, welche die Kreuzungsstelle der Komponenten stark vergrößert darstellt. An einer bestimmten Stelle  $P_1$  — die Aufspaltung überwiegt eben die Linienbreite — beginnen sich die Linien zu trennen. Für diese Stelle kann sowohl der Abstand  $s'$  vom neutralen Punkt als auch die Aufspaltung  $\Delta r$  gemessen werden. Aus  $s'$  ergibt sich die Einstell-dauer  $T' = s'/r$  sec und aus  $\Delta r$  die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$  sec. Wir können also jetzt  $T'$  mit  $T$  vergleichen.

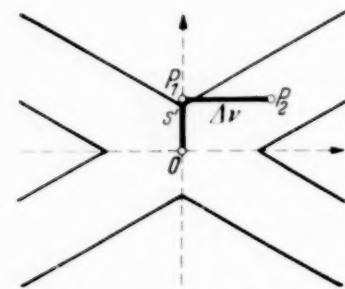


Fig. 8. Kreuzungsstelle der Komponenten der charakteristischen Aufspaltungsbilder, schematisch und stark vergrößert.

Die *Kanalstrahlgeschwindigkeit*  $r$ , welche in die Zeitbestimmung eingeht, wurde aus dem Doppler-Effekt ermittelt. Bei dieser Gelegenheit konnte auch der Anteil von bewegter und ruhender Intensität im Kanalstrahl bestimmt werden.

Zur Beobachtung des Doppler-Effektes wurde das Entladungsrohr unter einem Winkel  $\varphi = 72^\circ$  gegen die Blickrichtung geneigt und der Doppler-Effekt mit und ohne elektrischem Feld (wegen eines eventuellen

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Geschwindigkeit folgt weiter unten.

Einflusses des Feldes auf die Geschwindigkeitsverteilung) nacheinander auf dieselbe Platte aufgenommen. Die folgenden Fig. 9a und 9b geben ein solches zusammengehörendes Paar von Doppler-Aufnahmen der Linie  $H_{\beta}$  wieder. Die Feldstärke war dabei so gewählt, daß die Aufspaltungsbilder von ruhender und bewegter Intensität<sup>1)</sup> einander nicht überschritten. Von den scharfen Linien, welche der ruhenden Intensität angehören, sind die weit intensiveren und breiteren Doppler-Linien schon bei der geringen Neigung des Rohres deutlich getrennt. Die beiden zusammengehörenden

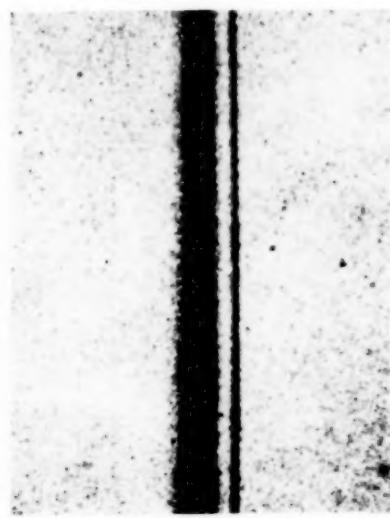


Fig. 9a. Doppler-Aufnahme der Linien  $H_{\beta}$  ohne elektrisches Feld. Winkel zwischen Kanalstrahl- und Beobachtungsrichtung  $72^{\circ}$ .

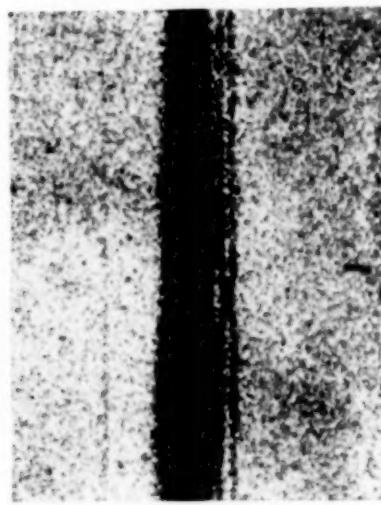


Fig. 9b. Kombinierte Doppler- und Stark-Effekt-Aufnahme der Linie  $H_{\beta}$ ,  $q = 72^{\circ}$ .

Doppler-Aufnahmen wurden an der Nullstelle des Feldes mit einem Zeiss-schen Registrierphotometer ausgemessen. Da die Registrierungen gleich ausfielen, somit das elektrische Feld keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung hatte, sei hier nur diejenige des kombinierten Doppler- und Stark-Effektes wiedergegeben (Fig. 10a). Auf dieselbe Platte war außer den beiden Aufnahmen noch eine Intensitätsskale (durch Zeiss-sches Stufenfilter und Glühlampe erzeugt) mit aufgenommen worden. So konnte die Photometerkurve der Doppler-Aufnahme (Fig. 10a) in eine Intensitätskurve umgezeichnet werden (Fig. 10b). Es ergab sich, daß die *ruhende Intensität nur 10%* der Gesamtintensität ausmachte. Für die Breite der Linien ist daher *allein* die *bewegte* Intensität maßgebend.

Die wahrscheinlichste *Geschwindigkeit* im Kanalstrahl ergab sich aus Fig. 10a und 10b zu  $7,8 \cdot 10^7$  cm/sec. Dieser Wert wurde der Zeitbestimmung

<sup>1)</sup> Diese war natürlich nur verbreitert.

zugrunde gelegt. Da die Intensitätskurve nach großen und kleinen Geschwindigkeiten sehr steil abfällt, so konnte der Einfluß der größeren und kleineren Geschwindigkeiten auf die Zeitbestimmung vernachlässigt werden.

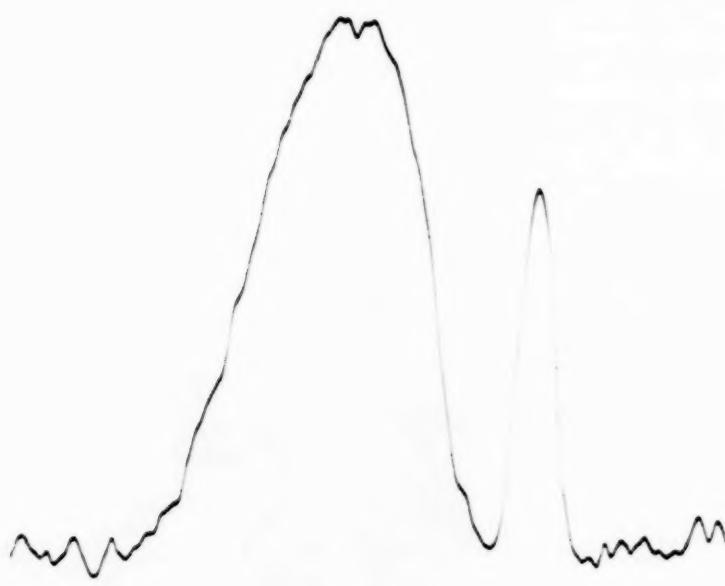


Fig. 10a. Photometerkurve der Doppler- und Stark-Effekt-Aufnahme an der Nullstelle des Feldes,  $q = 72^\circ$ .

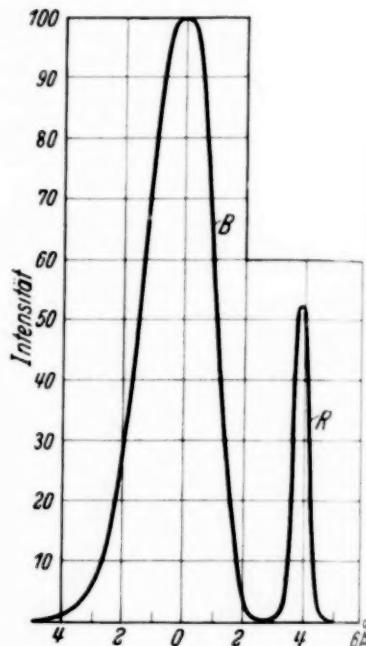


Fig. 10b. Verteilung der Intensität auf bewegtes und ruhendes Leuchten.

*d) Messungsergebnisse.* Nach dem auseinandergesetzten Verfahren wurden einige Aufnahmen der Linien  $H_\gamma$  und  $H_\beta$  ausgewertet. Die gewonnenen Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Bezeichnungen haben die früher eingeführte Bedeutung, d. h.: die Dispersion  $\text{Å/mm}$ , der wirksame Aperturwinkel  $\alpha$ , die Beobachtungsdauer  $T'$ , die Aufspaltung  $\Delta r$ , die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$ , die Feldstärke  $F$ , bei welcher sich die Linien zu trennen beginnen, in Volt/cm, das Produkt aus Beobachtungsdauer und Aufspaltung  $T' \Delta r$ . In der letzten Zeile sind zum Vergleich mit den jetzigen Messungen an  $H_\beta$  die Ergebnisse der früher veröffentlichten Aufnahme KZ 16<sup>1)</sup> eingetragen. Die Auswertung erfolgte jetzt aber unter Zugrundelegung der *quantentheoretischen* Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$ ; die Feldstärke wurde wie oben aus der gemessenen Grobaufspaltung  $\Delta r$  ermittelt. Die Aufnahme war mit geringerer Dispersion, aber mit größerem Aperturwinkel  $\alpha$  erhalten worden. Aus den Zahlenwerten erkennt man jetzt deutlich, daß die quantentheoretische Stark-Effekt-Periode erreicht wurde<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> I. e., Experimenteller Teil, S. 311. — <sup>2)</sup> Siehe dazu Fußnote 1, S. 88.

Tabelle 3. Messungsergebnisse an den Linien  $H_\gamma$  und  $H_\beta$  bei Änderung der Beobachtungsbedingungen. Die Dispersion  $\text{Å/mm}$ , der Aperturwinkel  $\alpha$ , die Beobachtungsdauer  $T'$ , die Aufspaltung  $\Delta r$ , die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/\Delta r$ , die Feldstärke  $F$  Volt/cm, das Produkt  $T' \Delta r$ .

Nr. der Platte	$\text{Å/mm}$	$\alpha$	$T'$ sec	$\Delta r \text{ sec}^{-1}$	$T$ sec	$F$	$T' \Delta r$
$H_\gamma$							
125	5,7	$2^\circ$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$0,42 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	1300	<b>1,13</b>
126	5,7	$2^\circ$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$0,37 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	1150	<b>1,18</b>
142	5,7	$2^\circ$	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$0,30 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	900	<b>1,17</b>
$H_\beta$							
150	9,6	$1^\circ 30'$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	$0,25 \cdot 10^{11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	1600	<b>1,13</b>
156	9,6	$1^\circ 30'$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$0,36 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	2300	<b>1,36<sup>1)</sup></b>
157	9,6	$1^\circ 30'$	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$0,26 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	1650	<b>1,20</b>
KZ 16	16,8	$3^\circ 30'$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$0,58 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	3600	<b>1,16</b>

Den Messungsergebnissen von  $H_\beta$  entnimmt man: Durch Verkleinerung des Aperturwinkels  $\alpha$  von  $3^\circ 30'$  auf  $1^\circ 30'$  bei gleichzeitiger Vergrößerung der Dispersion von 16,8 auf 9,6 Å/mm konnte eine Stark-Effekt-Aufspaltung anstatt von 3600 Volt/cm ( $\Delta r = 0,58 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ) an schon ab 1600 Volt/cm ( $\Delta r = 0,25 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ) erhalten werden. Der *genaueren* Erfassung der Feldstärke bzw. der Aufspaltung steht aber *nicht* etwa auch eine genauere oder wenigstens gleichbleibende Erfassung der Zeit, sondern eine entsprechend *ungenauere* Erfassung derselben gegenüber. Die Beobachtungsdauer  $T'$  nahm von  $2 \cdot 10^{-11}$  sec auf  $4,5 \cdot 10^{-11}$  sec zu. Die Stark-Effekt-Periode  $T$  änderte sich von  $1,7 \cdot 10^{-11}$  sec auf  $4,0 \cdot 10^{-11}$  sec. Eine ebenfalls genauere oder wenigstens gleichbleibende Erfassung der Zeit hätte zu einem Unterschreiten der Stark-Effekt-Periode führen müssen. Das Experiment hat also gezeigt, daß dies auch durch eine Verfeinerung der Beobachtungsmittel prinzipiell nicht erreicht werden kann. Die genauere Erfassung der Aufspaltung hatte eine entsprechend ungenauere Erfassung der Zeit zur Folge.

Bei den Beobachtungen von  $H_\gamma$  wurde der Aperturwinkel  $\alpha$  und die Dispersion konstant gehalten, dagegen die Änderungsgeschwindigkeit des Feldes variiert (vgl. Fig. 2a, 2b und 2c und die Aufnahmen 125 und 126 selbst). Die Beobachtungen sind nach abnehmendem Feldgradienten geordnet. Die Meßergebnisse zeigen — in Übereinstimmung mit unseren Überlegungen —, daß mit abnehmendem Feldgradienten die Linien sich

<sup>1)</sup>) Wegen nicht genau konstanter Versuchsbedingungen fällt dieser Wert etwas heraus.

jeweils bei kleineren Feldstärken zu trennen beginnen; die Trennung aber tritt, wie man sieht, dann erst ein, wenn  $T'$  eben  $T$  überschreitet.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß es in Übereinstimmung mit unseren theoretischen Überlegungen auch durch Verfeinerung und Veränderung der Beobachtungsbedingungen nicht möglich ist, eine Aufspaltung in Zeiträumen zu beobachten, die unterhalb der Stark-Effekt-Periode liegen. Im günstigsten Falle konnte — wie in der Konstanz und Größe des Produktes  $T' Ar$  zum Ausdruck kommt — festgestellt werden, daß nach  $\sim 1$  Stark-Effekt-Periode die Aufspaltung vollzogen ist und die Frequenz dem jeweiligen Feldwert entspricht.

### II. Beobachtung der Zeitabhängigkeit der Polarisation an den Stark-Effekt-Komponenten von $H_\gamma$ bei plötzlicher Drehung der Feldrichtung um $90^\circ$ .

a) *Feldanordnung; Apparatur.* Wir betrachten jetzt den Fall, daß sich leuchtende Atome durch ein elektrisches Feld bewegen, dessen Größe in Richtung des Strahles konstant, dessen Richtung aber plötzlich — auf sehr kurzer Strecke — in eine zu der ursprünglichen senkrechte übergehen möge.

Wir interessieren uns wieder für die untere Grenze der Zeit  $T'$ , nach welcher eine Einstellung der Polarisation entsprechend der geänderten Richtung des Feldes beobachtet werden kann. Diese untere Grenze ist nach den theoretischen Betrachtungen (Abschnitt 1) durch die Stark-Effekt-Periode  $T = 1/Ar$  gegeben.

Tabelle 4. Aufspaltung  $Ar^1$ , Stark-Effekt-Periode  $T = 1/Ar$  und Weg  $s$  während einer Stark-Effekt-Periode als Funktion der Feldstärke für die Linie  $H_\gamma$  bei Beobachtung der  $\sigma$ -Intensität. Kanalstrahlgeschwindigkeit  $v = 7,8 \cdot 10^7$  cm/sec.

$F$ Volt/cm	$\sigma v$ sec $^{-1}$	$T$ sec	$s$ cm
1000	$0,22 \cdot 10^{11}$	$4,60 \cdot 10^{-11}$	$36,0 \cdot 10^{-4}$
2000	$0,44 \cdot 10^{11}$	$2,30 \cdot 10^{-11}$	$18,0 \cdot 10^{-4}$
3000	$0,66 \cdot 10^{11}$	$1,53 \cdot 10^{-11}$	$12,0 \cdot 10^{-4}$
4000	$0,88 \cdot 10^{11}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
5000	$1,10 \cdot 10^{11}$	$0,92 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
10 000	$2,20 \cdot 10^{11}$	$0,46 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Von der Feldanordnung ist daher zu fordern, daß die Richtungsänderung auf einer Strecke erfolgt, die kürzer ist, als der vom Atom während einer Stark-Effekt-Periode zurückgelegte Weg. Tabelle 4, in welcher diese

<sup>1)</sup> Die Aufspaltung ist der Kurve II, Fig. 6 entnommen.

Werte in Abhängigkeit von der Feldstärke zusammengestellt sind, vermittelt (analog Tabelle 1) einen Überblick über die zu erfüllenden Voraussetzungen. Man entnimmt daraus, daß es wieder sehr schwierig sein wird, eine Feldanordnung zu verwirklichen, bei welcher die Richtungsänderung während einer Stark-Effekt-Periode erfolgt. Die Aussicht auf Erfolg wird natürlich mit abnehmender Feldstärke zunehmen, weil  $s$  entsprechend zunimmt. Daher ist es auch hier notwendig, einen Spektralapparat mit möglichst hohem Trennungsvermögen zu benutzen.

Eine Feldanordnung mit zwei Gebieten, deren Feldlinien aufeinander senkrecht stehen, läßt sich im Prinzip auf eine in der folgenden Abbildung

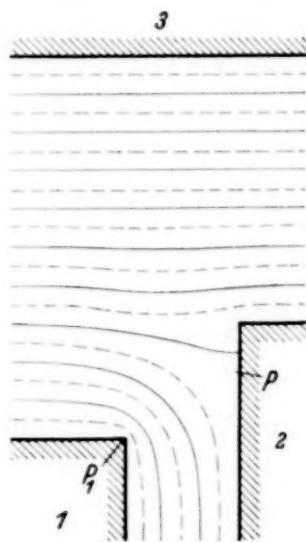


Fig. 11a. Erste Methode zur Herstellung zweier Gebiete mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien<sup>1)</sup>.

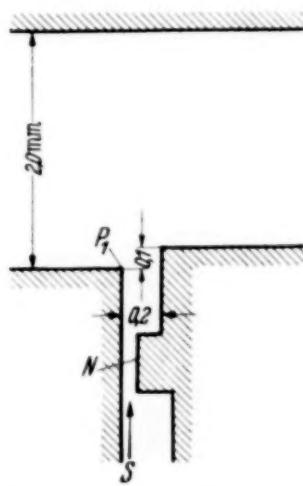


Fig. 11b. Anordnung für die Erzeugung zweier Gebiete mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien. S Strahlrichtung.

(Fig. 11a) veranschaulichten Weise erzeugen. 1, 2 und 3 bedeuten Kondensatorplatten, wobei der Abstand zwischen 1 und 2 *klein* gegenüber dem zwischen 3 und 1 bzw. 3 und 2 ist. Wird Platte 1 auf dem Potential Null, 2 auf schwach negativem und 3 auf starker negativem Potential gehalten, dann haben im oberen Gebiet die Feldlinien eine um 90° verschiedene Richtung gegen diejenigen des unteren Gebietes. Um aber trotz der verschiedenen Potentialdifferenz der Platten 1 und 2 gegen 3 auf gleiche Feldstärke in den beiden Gebieten zu kommen, wurde Platte 2 gegen 1 entsprechend versetzt.

Die Feldanordnung (Fig. 11a), wie sie anfänglich verwendet wurde, wies noch große Mängel auf; denn die Feldstärke hat durchaus nicht an

<sup>1)</sup> In der Figur sind die Äquipotentialkurven eingezeichnet; die Feldlinien stehen bekanntlich senkrecht darauf.

allen Stellen denselben Wert, wie aus den eingezeichneten Äquipotentialkurven zu ersehen ist. Bei  $P$  ist sie sehr klein und bei  $P_1$  steigt sie über den Mittelwert an. Nur in einer engen Zone in der Mitte bleibt sie zwar angenähert konstant. Diese Zone ist aber trotzdem unbrauchbar, weil die Richtungsänderung auf einer viel zu großen Wegstrecke erfolgt. Weiter

war es bei der endlichen Ausdehnung des Kanalstrahles nicht möglich, nur Licht aus dem Gebiete des konstanten Feldes zu erhalten. Die Aufnahmen waren nicht reproduzierbar; denn je nach der Einstellung auf den Spalt bekam man Licht aus dem Gebiete, wo die Feldstärke sehr klein war, oder dorther, wo sie über den Mittelwert anstieg. Nach einer Reihe von systematischen Versuchen gelang es, diese Mängel zu beseitigen. Die Feldanordnung, die schließlich unseren Anforderungen entsprach, zeigt Fig. 11 b.

Die wesentlichen Veränderungen gegenüber der vorigen Anordnung bestanden erstens in dem Anbringen der Blende (Nase)  $N$ . Dadurch konnte die starke Abnahme der Feldstärke beseitigt und die Beobachtungszone in ein Gebiet verlegt werden, wo die Richtungsänderung des Feldes auf möglichst kurzer Strecke erfolgte. Zweitens wurde durch sorgfältiges Brechen der Kante bei  $P_1$  (was unter dem Mikroskop kontrolliert wurde) das Ansteigen des Feldes über den Mittelwert vermieden.

Fig. 12. Technische Ausführung des Feldkondensators zur Erzeugung zweier Gebiete mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien. 1, 2 und 3 Feldelektroden,  $D$  Austrittsdüse,  $N$  Blende,  $P_1$  und  $P_2$  Spannungszuführungen,  $K$  Metallkonus,  $S$  Kanalstrahl.

Die technische Ausführung des Feldkondensators veranschaulicht Fig. 12. Die Feldelektroden 1, 2 und 3, von denen 2 und 3 isoliert angebracht waren, wurden von zwei Säulen getragen. Diese waren auf einen Metallkonus  $K$  der früher angegebenen Dimension aufgeschraubt. Der Kanalstrahl wurde durch die Düse  $D$  mit 0,5 mm Durchmesser und unmittelbar vor seinem Eintritt in das wesentliche Feldgebiet nochmals durch eine Blende (Nase)  $N$  begrenzt<sup>1)</sup>. Die Spannungsführende Elektrode 3 war in der Blickrichtung durchbohrt. Durch dieses Fenster war senkrecht zur

<sup>1)</sup> Die Abstände sind aus der Fig. 11 b ersichtlich.

Blick- und Kanalstrahlrichtung ein Haardraht  $H$  gespannt, welcher die Abbildung des Kanalstrahles auf den Spalt des Spektrographen erleichterte. Die Abbildung erfolgte durch ein planparalleles Fenster am Entladungsrohr mit Hilfe eines Meyer-Triophans in natürlicher Größe. Auf einwandfreie Abbildung mußte — aus leicht verständlichen Gründen — bei diesen wie bei den vorhergehenden Untersuchungen besonders Wert gelegt werden. Der Feldkondensator wurde wieder von oben in das Rohr eingeführt und paßte genau in den Kühlmantel des bereits beschriebenen Entladungsrohres. Die Feldspannungen, die an den Stellen  $P_1$  und  $P_2$  angelegt werden konnten, lieferten eine Akkumulatorenbatterie bzw. eine Gleichrichteranlage. Sämtliche Versuchsbedingungen wurden während der Expositionszeiten, die bei den auch hier verwendeten Agfa-Platten für Sternlichtaufnahmen durchschnittlich zwei Stunden betrugen, genau konstant gehalten.

Sehr störend wirkten bei den gesamten Untersuchungen die durch den Straßenverkehr verursachten Erschütterungen des Hauses, die sich auf den Spektralapparat übertrugen ( $f = 114$  cm!). Brauchbare Aufnahmen wurden erst erhalten, nachdem die ganze Versuchsanordnung auf einer in die Grundmauer des Gebäudes eingelassenen schweren Eisenbetonplatte Aufstellung gefunden hatte. Trotzdem mußten die Aufnahmen in den späten Nachmittags- und Nachtstunden ausgeführt werden.

Als Spektralapparat diente auch hier der oben beschriebene Dreiprismenapparat mit einer Dispersion von  $5,7 \text{ \AA/mm}$  bei  $H_{\gamma}$ . Wegen seiner Eigenpolarisation wirkte er bei der gegebenen Anordnung wie ein in  $\pi$ -Stellung zum Feldgebiet  $E_1$  befindliches Nicol (siehe Fußnote 1, S. 94).

Das Rohr brannte unter denselben Bedingungen, wie bei der obigen Arbeit; daher konnte hier auf die Bestimmung der Geschwindigkeit und des Anteils bewegter Intensität im Kanalstrahl verzichtet werden.

*b) Die Linie  $H_{\gamma}$ ; Polarisationsverhältnisse der Grobzerlegung.* Wie wird das der Feldanordnung entsprechend zu erwartende Aufspaltungsbild aussehen und wie wird man daraus die Einstelldauer der Polarisation ermitteln können?

Das zu erwartende Aufspaltungsbild von  $H_{\gamma}$  ist in der folgenden Abbildung (Fig. 13a) für Feinzerlegung bei Beobachtung senkrecht zur Geschwindigkeits- und Feldlinienrichtung veranschaulicht. Wegen der Eigenpolarisation des Spektralapparates beobachten wir im unteren Gebiete  $E_1$  in der Hauptsache die  $\pi$ -Komponenten, im oberen Gebiet  $E_2$  die  $\sigma$ -Kom-

ponenten. Gehen wir zu kleineren Feldstärken über, so verringert sich der Abstand der Komponenten und wir erhalten schließlich das für unser

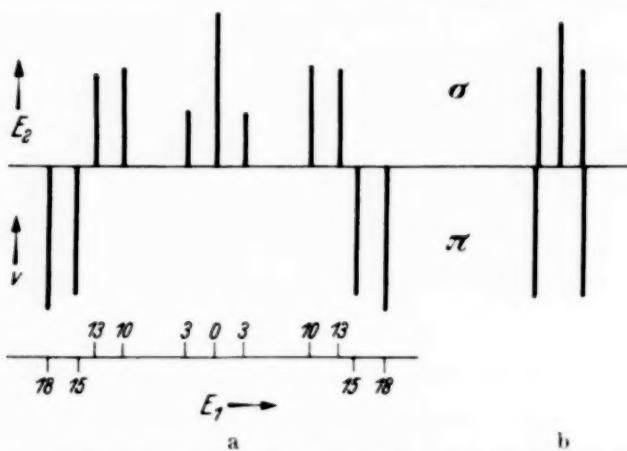


Fig. 13a und b. Schematisches Aufspaltungsbild der Linie  $H_{\gamma}$  für Fein- und Grobzerlegung in zwei Gebieten  $E_1$  und  $E_2$  mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien bei Beobachtung der  $\pi$ -Intensität im Gebiet  $E_1$  und der  $\sigma$ -Intensität im Gebiet  $E_2$ .

Feldanordnung charakteristische Aufspaltungsbild der Grobzerlegung (Fig. 13 b).

Für *ruhende* Atome und ideale Feldbedingungen (Richtungsänderung auf unendlich kurzer Strecke) würde die Mittelkomponente<sup>1)</sup> beim Übergang von  $E_1$  nach  $E_2$  scharf und mit voller Intensität einsetzen. Für *bewegte* Atome dagegen erwarten wir nach den theoretischen Erörterungen (Abschnitt 2), daß der beobachtbare Übergang der beiden Aufspaltungsbilder eine Zeitdauer  $T'$  in Anspruch nimmt, die in

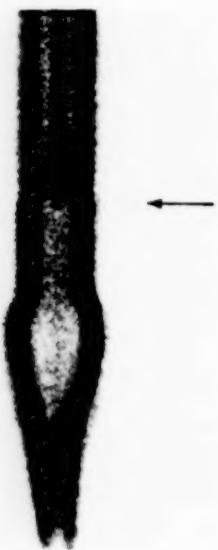


Fig. 14. Charakteristisches Aufspaltungsbild der Linie  $H_{\gamma}$  in zwei Gebieten mit senkrecht aufeinanderstehenden Feldlinien.  
 $F = 5000$  Volt em.

Linien mit Mittelkomponente in Betracht. Von diesen schied  $H_{\alpha}$  wegen zu geringer Aufspaltung bei kleinen Feldstärken aus.

<sup>1)</sup> Für die Untersuchung des Problems kam allein die Mittelkomponente von  $H_{\gamma}$  als brauchbare Linie in Betracht. Bei den äußeren Komponenten macht sich der Intensitätsanstieg nur unbedeutend wegen des zu geringen Intensitätsunterschiedes des  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anteils im unteren bzw. oberen Feldgebiet bemerkbar. Es kamen daher nur

deren Wegstrecke  $s'$  und der Geschwindigkeit  $v$  der Teilchen wird sich die Einstelldauer  $T'$  angeben lassen. Die untere erfaßbare Grenze eines Intensitätsanstieges ist der während einer Stark-Effekt-Periode zurückgelegte Weg  $s = v \cdot T$ , für welche  $s' = s$  und auch gerade gleich dem linearen Trennungsvermögen  $\Delta s$  der Apertur wird.

Fig. 14 zeigt eine charakteristische Aufnahme (Nr. 121) der Linie  $H_\gamma$  in 15facher Vergrößerung. Im oberen Gebiete (Feldlinien parallel zur Geschwindigkeit) sind *drei Komponenten* und im unteren Feldgebiet (Feldlinien senkrecht zur Geschwindigkeit) nur *zwei Komponenten* vorhanden,

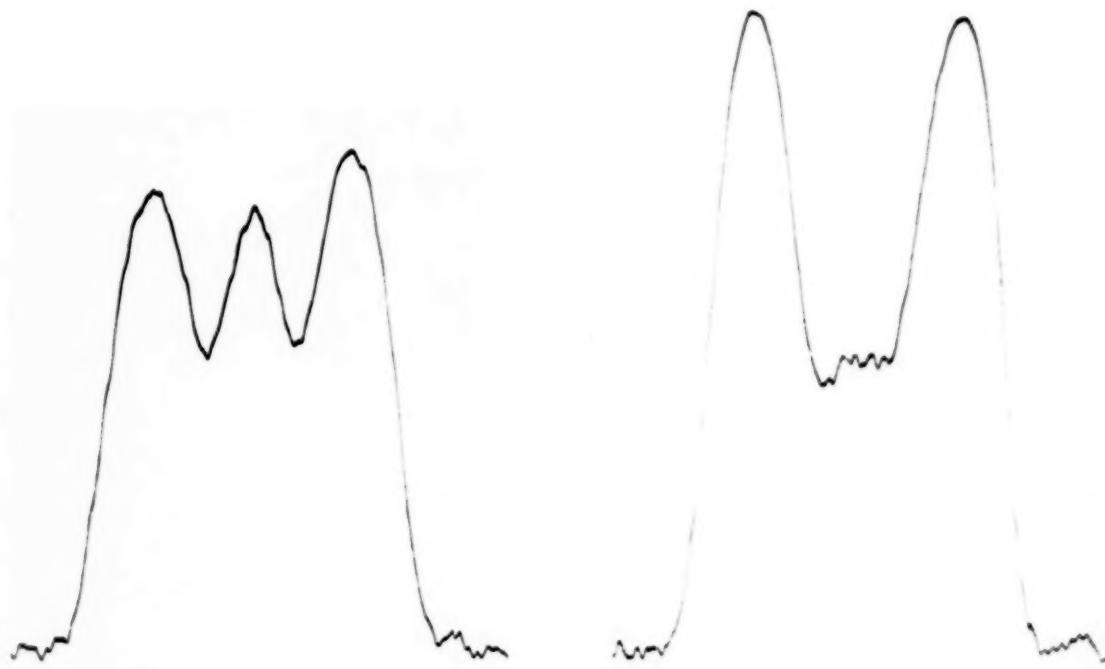


Fig. 15 a.

Fig. 15 b.

Photometerkurven der Aufnahme Nr. 121: a) im Gebiete  $E_2$  (Feldlinien parallel zur Geschwindigkeit) und b) im Gebiete  $E_1$  (Feldlinien senkrecht zur Geschwindigkeit).

wie auch in den Photometrierungen (Fig. 15a und 15b) deutlich zum Ausdruck kommt. Die Mittelkomponente setzt an der bezeichneten Stelle mit großer Exaktheit ein.

c) *Messungsergebnisse.* Für die Ermittlung der Einstelldauer wurde nach dem unter b) auseinander gesetzten Verfahren die Wegstrecke des *Intensitätsanstieges der Mittelkomponente* durch Photometrierung in Richtung der Linie festgestellt. Fig. 16 zeigt die erhaltene Photometerkurve. Der Intensitätsanstieg erfolgte auf einer Strecke  $a$ , die bei dem verwendeten Übersetzungsverhältnis des Photometers und unter Berücksichtigung der

Breite des Photometerspaltes einer wahren Entfernung  $s'$  von  $20 \cdot 10^{-4}$  cm entsprach. Das theoretische lineare Trennungsvermögen unseres Apparates —  $12.3 \cdot 10^{-4}$  cm — wird also nahezu erreicht. Dieser Weg  $s'$  wurde von den Kanalstrahlteilchen bei einer Geschwindigkeit von  $7.8 \cdot 10^7$  cm/sec in einer Zeit  $T' = 2.5 \cdot 10^{-11}$  sec zurückgelegt. Zu der Feldstärke von 5000 Volt/cm, wie sie sich aus der gemessenen Aufspaltung ergibt, gehört eine

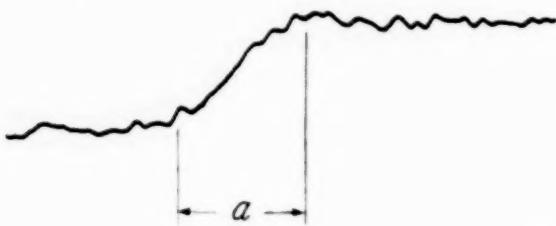


Fig. 16. Registrierung der Mittelkomponente der Aufnahme Nr. 121 in Richtung der Linie.

Stark-Effekt-Periode  $T = 0.92 \cdot 10^{-11}$  sec.  $T'$  ist also noch größer als  $T$ . Im oberen Feldgebiet  $E_2$  konnte noch bis zu Feldstärken von 3500 Volt/cm eine Aufspaltung bei gleich scharf einsetzender Mittelkomponente erhalten werden, wobei  $T' = 2.5 \cdot 10^{-11}$  sec und  $T = 1.34 \cdot 10^{-11}$  sec betragen, so daß bei diesen Aufnahmen  $T'$  fast an  $T$  herankam<sup>1)</sup>. Unterhalb 3000 Volt/cm war eine Aufspaltung nicht mehr zu erhalten.

*In Übereinstimmung mit unseren theoretischen Überlegungen ist es also unmöglich, eine Einstellung der Polarisation zu beobachten in Zeiträumen, die unterhalb der Stark-Effekt-Periode liegen. Im günstigsten Falle kann, wie unsere Untersuchungen ergeben haben, festgestellt werden, daß nach  $\sim 1$  Stark-Effekt-Periode die Umstellung der Polarisation des Aufspaltungsbildes vollzogen ist.*

#### Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation für die zusammengehörenden Größen *Energie* und *Zeit* (Frequenz und Zeit) wurden die Änderungen der Aufspaltung und Polarisation der Stark-Effekt-Komponenten von  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  bei plötzlichen Umstellungen der Feldbedingungen untersucht.

Die Beobachtung der *Zeitabhängigkeit der Stark-Effekt-Aufspaltung* bei Umklappung der Feldrichtung um  $180^\circ$  und zeitlicher Änderung der

<sup>1)</sup> Aus Intensitätsgründen waren diese Aufnahmen für eine Wiedergabe ungeeignet.

Feldstärke ergaben in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen nach Heisenberg und Schrödinger das Resultat, daß auch durch *Verfeinerung* und *Veränderung* der Beobachtungsbedingungen eine Stark-Effekt-Aufspaltung nicht in beliebig kleinen Zeiträumen erhalten werden kann, sondern erst dann, wenn die Beobachtungsdauer  $T'$  die Stark-Effekt-Periode  $T$  überschreitet. Nach dieser unteren Grenze der Beobachtungsdauer hat sich eine Stark-Effekt-Aufspaltung ausgebildet und entspricht dem jeweiligen Feldwert.

Die Untersuchungen über die *Einstelldauer der Polarisation* entsprechend einer zu der ursprünglichen um  $90^\circ$  gedrehten Feldrichtung zeigten — gleichfalls in Übereinstimmung mit der Theorie —, daß auch ein derartiger Effekt erst in Zeiträumen beobachtet werden kann, welche die Stark-Effekt-Periode überschreiten. Es konnte im günstigsten Falle festgestellt werden, daß bereits nach  $\sim 1$  Stark-Effekt-Periode die Polarisation sich der neuen Feldrichtung angepaßt hat.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. H. Freiherrn Rausch von Traubenberg für die Bereitstellung des wertvollen Spektrographen, durch den diese Untersuchungen erst ermöglicht wurden, sowie für sein Interesse und die freundliche Überlassung der übrigen Mittel (große Stabilivoltanlage usw.) meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die Unterstützung auch dieser Arbeit bestens danken.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, im Juli 1937.

**Über die Intensitätsverhältnisse  
der Stark-Effekt-Komponenten der Wasserstofflinien.**

**I. Eine von der Feldstärke abhängige  
Intensitätsdissymmetrie im Quereffekt.**

Von **Nils Ryde** in Lund.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1938.)

Es wird über eine experimentelle Untersuchung der Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten der Wasserstofflinien nach der Kanalstrahlmethode berichtet, bei der Kanalstrahl-, Feldstärke- und Beobachtungsrichtung senkrecht gegeneinander standen. Ein zu diesem Zweck neu konstruiertes Entladungsrohr wird beschrieben. Die Feldstärken betrugen bis 500 kV/cm. Es wurde eine von den Anregungsbedingungen unabhängige Intensitätsdissymmetrie bei  $H_\beta$  und  $D_\beta$  nachgewiesen, die bei den verschiedenen Komponenten sowohl der Größe wie der Richtung nach verschieden ist. Von einem unmerklichen Betrag bei kleineren Feldstärken wächst der Dissymmetriegrad, wenn die Feldstärke steigt. Die Unstimmigkeit dieses Ergebnisses mit der Schrödingerschen Theorie wird als Überschreitung des Gültigkeitsbereiches dieser Theorie „nulter Näherung“ gedeutet. Die Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen von Gustafson in „erster Näherung“ überein. Aus den Resultaten werden Schlüsse über die Verteilung der Zahl der Atome über die verschiedenen Stark-Effekt-Niveaus gezogen.

Die Frage nach den Intensitätsverhältnissen der Komponenten, in die die Linien des Wasserstoffs unter dem Einfluß elektrischer Felder aufgespalten werden, ist bekanntlich ein Problem, das gleich alt wie die Entdeckung dieses Effektes des elektrischen Feldes ist, und das der Gegenstand einer großen Anzahl von Arbeiten gewesen ist, in denen eine Lösung des Problems sowohl vom experimentellen wie vom theoretischen Gesichtspunkt aus versucht wurde. Die experimentellen Untersuchungen haben eine Fülle von Ergebnissen erbracht, die ganz allgemein gezeigt haben, daß die Intensitätsverhältnisse der Linienkomponenten in sehr hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig sind. Die Versuche nach der Kanalstrahlmethode haben ergeben, daß erstens die relative Orientierung zwischen Kanalstrahlrichtung, Feldrichtung und Beobachtungsrichtung für die Intensitätsverhältnisse maßgebend ist; und daß zweitens der Bewegungszustand der lichtemittierenden Atome einen nicht unbedeutenden Einfluß auf die Intensitätsverteilung hat, indem die Intensitätsverteilung verschieden ist, je nachdem, ob die Emission von ruhenden oder bewegten Atomen („ruhende“ bzw. „bewegte“ Lichthemission) herröhrt. Im Zusammenhang damit steht eine Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Ge-

schwindigkeit der Kanalstrahlen. Drittens ist der Gasdruck im Entladungsrohr von Bedeutung für die Intensitätsverteilung. Viertens verursacht die Anbringung eines zusätzlichen Magnetfeldes beträchtliche Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Linienkomponenten. Schließlich wäre eine Abhängigkeit dieser Intensitätsverhältnisse von der Größe der elektrischen Feldstärke möglich. Von dieser Möglichkeit wurde bei den meisten Untersuchungen abgesehen. Nur in wenigen Fällen ist ein Vergleich zwischen Intensitätsmessungen bei verschiedenen Feldstärken ausgeführt worden. Auch die Lo-Surdo-Methode wurde für Intensitätsuntersuchungen benutzt. Die beschränkteren Variationsmöglichkeiten der Versuchsbedingungen machen diese Methode weniger geeignet zur völligen Klärung des betreffenden Problems.

Theoretische Intensitätsberechnungen nach der Quantenmechanik sind von Epstein<sup>1)</sup> und besonders von Schrödinger<sup>2)</sup> ausgeführt worden. Die relativen Intensitäten der Linienkomponenten sind hergeleitet unter der Annahme, daß die Anregung „natürlich“ ist, d. h. daß sich in jedem Stark-Effekt-Niveau im Zeitmittel gleich viele Atome befinden. Die Berechnungen stellen außerdem eine „nullte Näherung“ dar; ihre Gültigkeit ist gemäß der Herleitung auf verschwindende Feldstärke beschränkt.

Die angeführten Tatsachen weisen deutlich auf die Schwierigkeiten hin, die sich beim Vergleich der gemessenen und der in der angegebenen Weise berechneten Intensitätsverhältnisse ergeben müssen; hierin wird jedenfalls teilweise die Erklärung zu dem in manchen Beziehungen noch sehr unklaren Bild des Problems liegen. Dazu kommt, wie Minkowski<sup>3)</sup> betont hat, daß bei den meisten früheren experimentellen Untersuchungen eine genügende Trennung der Linienkomponenten nicht erreicht ist, wie aus den reproduzierten Photogrammen hervorgeht. Außerdem ist nur in wenigen Fällen die genauere Methode der photographischen Photometrie verwendet. Bei der Mehrzahl der älteren experimentellen Arbeiten darf man deshalb von eigentlichen Messungen nicht reden. Die Ergebnisse sind im allgemeinen höchstens als qualitativ anzusehen. Soweit es aus den Versuchsbeschreibungen zu beurteilen ist, scheinen u. a. die Messungen von Mark und Wierl<sup>4)</sup> teilweise einwandfrei zu sein. Mark und Wierl zeigten u. a., daß es möglich ist, Versuchsbedingungen zu finden, die eine mit den Schrödingerschen Berechnungen verträgliche Intensitätsverteilung geben. Sie arbeiteten mit

<sup>1)</sup> P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — <sup>2)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. — <sup>3)</sup> R. Minkowski, „Stark-Effekt“ in Handb. d. Phys. (ausg. von H. Geiger u. K. Scheel) **21**, 400, 1929. — <sup>4)</sup> H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929; **55**, 156, 1929; **57**, 494, 1929.

verhältnismäßig kleinen elektrischen Feldstärken. Sie fanden im Falle des Quereffektes Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei den  $p$ -Komponenten von  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ , falls bei sogenanntem bewegtem Stoßleuchten die Richtung der elektrischen Feldstärke senkrecht zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen war. Insbesondere wurde eine symmetrische Intensitätsverteilung, d. h. gleiche Intensität für eine rotverschobene und für die entsprechende violettvorschobene Komponente, festgestellt, wie es die Schrödingersche Theorie ganz allgemein fordert. Es schien mir deshalb, daß sich in dieser Tatsache eine Möglichkeit bietet zu entscheiden, ob bei höheren Feldstärken Abweichungen zwischen dieser Theorie und den Experimenten vorhanden sind. Zu diesem Zweck wurden vorläufige Versuche angestellt, die ergaben, daß bei höheren Feldstärken eine Intensitätsdissymmetrie erscheint: die violettvorschobenen 10- und 8-Komponenten von  $H_\beta$  und  $D_\beta$  waren durchgehend intensiver als die entsprechenden rotverschobenen Komponenten und blieben dies auch bei beträchtlichen Änderungen der Anregungsbedingungen. Von diesen Versuchen ist ein vorläufiger Bericht früher erschienen<sup>1)</sup>. Es lag die Vermutung nahe, diese Diskrepanz käme dadurch zustande, daß die verwendeten Feldstärken (bis etwa 500 kV/cm) nicht als verschwindend klein angenommen werden könnten, und daß somit der Gültigkeitsbereich der Schrödingerschen Theorie nullter Näherung überschritten wäre. Nach Sommerfeld<sup>2)</sup> sollen unveröffentlichte Berechnungen von W. Zimmermann (1928) gezeigt haben, daß in erster Näherung „bei allen erreichbaren Feldstärken“ keine merklichen Änderungen der Intensitätsverhältnisse, nur eine nicht beobachtbare Dissymmetrie erscheinen. Da dies schwer mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar sein dürfte, schien mir eine erneute genaue Berechnung nötig. Eine theoretische Behandlung des Problems für  $H_\beta$  hat Gustafson<sup>3)</sup> auf meinen Vorschlag durchgeführt, und er hat dabei beträchtliche Abweichungen von der Schrödingerschen Theorie nullter Näherung gefunden. Es wird unten ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der neuen Theorie und den Experimenten gegeben.

Es wurde bei den Versuchen ein neu konstruiertes Kanalstrahlrohr verwendet. Die Anode, die mit Wasserkühlung versehen war, war aus vakuumpeschmolzenem Aluminium hergestellt. Die Kathode (Fig. 1) bestand aus einem dickwandigen Messingkubus, an dem oben ein zylindrischer Messingbehälter verlötet war, der durch fließendes Wasser gekühlt

<sup>1)</sup> N. Ryde, Naturwissensch. **25**, 494, 1937. — <sup>2)</sup> A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband“, S. 193, 1929. — <sup>3)</sup> T. Gustafson, ZS. f. Phys. **106**, 709, 1937.

werden konnte. In eine Vertiefung im Messingbehälter war ein 40 cm langes und 3 cm weites Quarzrohr eingepaßt und mit Pizein verkittet. Dieses Rohr war oben durch die Anode, die ebenfalls mittels Pizein am Quarzrohr festgekittet war, verschlossen. Ansatzröhren für Ein- und Ablassen von Gasen befanden sich am oberen Teil der Quarzröhre bzw. am Messingkubus. Um die größtmögliche Intensität bei gegebener Belastung zu bekommen, wurde die kathodische Oberfläche dadurch verringert, daß auf die Kathode eine dicke Glasplatte, die eine 1 cm weite, zentrische Bohrung hatte, gelegt wurde. Der innere Teil der Kathode war mit Aluminium bekleidet. Die wirksame Oberfläche der Kathode war dadurch die Innenfläche eines 4 cm langen, 1 cm weiten Aluminiumzylinders, der unten bis auf einen Spalt von 0,4 bis 1,0 mm Breite verschlossen war. Durch diesen Spalt traten die Kanalstrahlen in den Feldraum ein.

Die Metallteile, zwischen denen das elektrische Feld aufrechterhalten wurde, waren alle aus Invarstahl hergestellt. Fig. 2 zeigt besonders die Anordnungen beim Feldraum. Die Spannung wurde durch einen Eisenstab, der in ein Glasrohr eingeschlossen war, zugeführt. Am inneren Ende des Eisenstabes war ein Hut aus Invarstahl festgeschraubt, dessen Oberfläche genau eben geschliffen war. Der Hut war von einem Hohlzylinder aus Invarstahl umgeben, der aus drei Teilen zusammengesetzt war. Gegenüber der Hutoberfläche und parallel mit dieser befand sich eine andere, ebenfalls genau eben geschliffene Invarstahloberfläche. Zwischen diesen beiden Oberflächen lag das elektrische Feld. Die Isolation zwischen den beiden Feldbacken wurde mittels einer planparallelen, durchbohrten Quarz- oder Glasplatte hergestellt. Es wurden Platten von einer Dicke zwischen 0,8 und 2,0 mm verwendet. Durch einen an einem Ende konisch gedrehten Eisenzylinder wurde der Invarstahlzylinder mittels einer starken Feder gegen die Isolationsplatte gedrückt, wodurch die Parallelität zwischen den

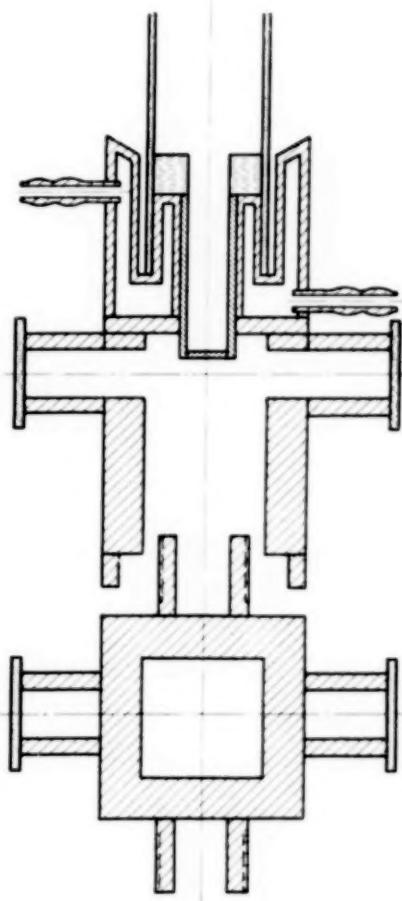


Fig. 1. Kathodischer Teil des Entladungsrohrs ( $\frac{2}{5}$  nat. Größe). Oben: Längenschnitt; unten: Querschnitt. Die Anordnungen zum Aufrechterhalten des elektrischen Feldes sind zwecks Übersichtlichkeit hier nicht eingezeichnet (siehe Fig. 2).

Feldbacken gesichert wurde. Der Abstand zwischen den Feldbacken betrug 0,2 bis 0,4 mm. Das Glasrohr, in dem die Spannungszuführung eingeschlossen war, und der Eisenzyylinder lagen sich gegenüber und waren in kurzen Ansatzröhren, die am Messingkubus verlötet waren, eingepaßt. Senkrecht zu diesen Ansatzröhren befanden sich außerdem zwei weitere, mit Glassfenstern verschlossene Ansatzröhren, durch die das Licht im Feldraum herauskommen konnte (Fig. 1).

Die beschriebene Methode zur Erzeugung des elektrischen Feldes bringt besonders in zwei Hinsichten Vorteile gegenüber älteren Anordnungen. Erstens bringt es die räumliche Trennung des eigentlichen Feldraumes, in den die Kanalstrahlen eintreten, von den Isolationen der Feldelektrode mit sich, daß keine Zerstäubung die Isolation verschlechtert und dadurch

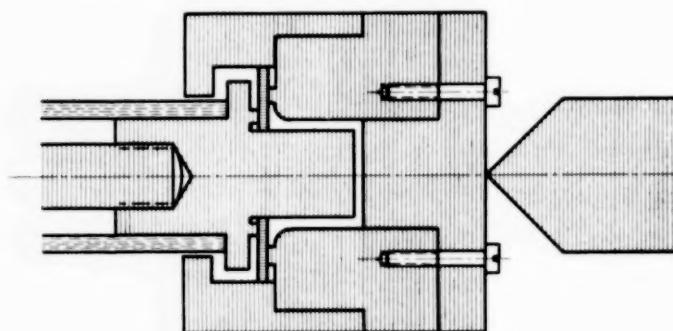


Fig. 2. Anordnungen zum Aufrechterhalten des elektrischen Feldes ( $\frac{5}{4}$  nat. Größe). Links: Spannungszuführung mittels eines in ein Glasrohr eingeschlossenen Eisenstabes.

die Länge des Betriebes einschränkt. Das Rohr konnte Hunderte von Stunden mit hohen Belastungen betrieben werden, ohne daß die Zerstäubung das Aufrechterhalten hoher Felder verhinderte. Zweitens sichern die getroffenen Anordnungen zeitliche

Konstanz der Parallelität und des gegenseitigen Abstandes der Oberflächen der Feldelektrode. Die Parallelität wurde vor der Zusammensetzung der betreffenden Apparateile optisch geprüft. Die Veränderungen des Elektrodenabstandes zufolge der Wärmeausdehnung sind auch in den ungünstigsten Fällen sicher weniger als 0,1 %.

Es wurde für die Intensitätsmessungen sowohl leichter wie schwerer Wasserstoff verwendet. Der leichte Wasserstoff war aus einer handelsüblichen Bombe entnommen. Das Deuterium wurde elektrolytisch aus 99,6 %-igem Deuteriumoxyd von der Norsk Hydroelektrisk Kvaerstofaktieselskab hergestellt. Zwecks völliger Reinigung wurden beide Arten von Wasserstoff durch ein erhitztes Palladiumrohr dem Entladungsrohr zugeführt. Das Palladiumrohr war mit einem Widerstandsdräht umwickelt, durch den zwecks Heizung ein elektrischer Strom geleitet wurde. Um das „bewegte Leuchten“ zu untersuchen, wurde mit strömendem Wasserstoff gearbeitet, der dauernd durch das System gepumpt wurde. Der Wasserstoffdruck im Entladungsrohr konnte dabei leicht durch Regelung des Heiz-

stromes des Palladiumrohres konstant gehalten werden. „Ruhendes Leuchten“ wurde durch Füllung des Entladungsrohres mit Neon, dem nur winzige Mengen von Wasserstoff zugeführt wurden, erzielt. In diesem Falle wurde die Konstanz des Druckes durch die Hähne erreicht.

Die für das Aufrechterhalten des elektrischen Feldes zwischen den Feldbacken nötige Hochspannung lieferte ein Hochspannungsaggregat, das früher beschrieben worden ist<sup>1)</sup>. Die Spannung wurde mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schroeder (Type AW) gemessen und auf 1 bis 2% konstant gehalten. Zur Herstellung der Kanalstrahlen diente teils ein anderes Hochspannungsaggregat, auch früher beschrieben<sup>2)</sup>, teils eine Siemens'sche Protonapparatur für maximal 20 kV und 30 mA. Die Entladungsspannung wurde auf einem kleineren Hochspannungsvoltmeter von Starke und Schroeder (Type pet) abgelesen und innerhalb von 10% konstant gehalten. Auch die Stärke des Entladungsstromes wurde in derselben Näherung unveränderlich gehalten. Der Druck im Entladungsrohr wurde variiert, war aber im allgemeinen ziemlich hoch. Die Entladungsspannungen betrugen 4 bis 16 kV bei einer Stromstärke von etwa 30 mA.

Zur optischen Analyse diente ein großer Glasprismenspektrograph, der a. a. O. beschrieben worden ist<sup>3)</sup>. Die Dispersion bei  $H_{\beta}$  ( $\lambda$  4861 Å) betrug 20,2 Å/mm. Es wurden hauptsächlich Imperial 1200-Platten verwendet. Die Intensitätsmessungen wurden nach der im Utrechter Institut ausgebildeten Methode der photographischen Photometrie ausgeführt. Die großen Linienaufspaltungen bei den verwendeten hohen Feldstärken — der Abstand zwischen den äußersten gemessenen Komponenten ( $\pm 10$ ) beträgt schon bei einer Feldstärke von 330 kV/cm mehr als 100 Å — machen es notwendig, die umständlichere Methode der heterochromen Intensitätsmessung zu benutzen, um die spezifische Empfindlichkeit der Platte und die spezifische Durchlässigkeit der optischen Apparatur berücksichtigen zu können. Zu diesem Zweck wurde eine Wolframbandlampe, die im Utrechter Institut kalibriert war, verwendet. Es wurde nach jeder Aufnahme der Wasserstofflinien mittels der Bandlampe eine Reihe von Schwärzungsmarken unter Variation der Stromstärke auf dieselbe Platte aufgenommen. Das Mikrophotometrieren der Linienkomponenten des Wasserstoffs in der Dispersionsrichtung, das an mehreren Stellen längs der Komponenten

<sup>1)</sup> N. Ryde, „Zur Kenntnis des Einflusses elektrischer Felder auf die Lichtemission der Edelgasatome“, Diss. Lund 1934 (S. 36—37). — <sup>2)</sup> K. Sjö-gren, „Experimentelle Untersuchungen des Stark-Effekts bei Wasserstoff und Helium“, Diss. Lund 1934 (S. 39—40). — <sup>3)</sup> N. Ryde, l. c. (S. 34).

ausgeführt wurde, sowie der Schwärzungsmarken bei jeder Linienkomponente senkrecht zur Dispersionsrichtung geschah mit einem Mollschen Mikrophotometer (Type A). Die in üblicher Weise erhaltenen Intensitäten der Linienkomponenten wurden für die veränderliche Dispersion korrigiert. Zwecks Vergleich mit den theoretisch berechneten Intensitäten wurden die nach der beschriebenen Methode experimentell bestimmten Intensitäten mit  $r^4$  dividiert<sup>1)</sup>. Zunächst wurden nur  $H_\beta$  und  $D_\beta$  eingehend untersucht:

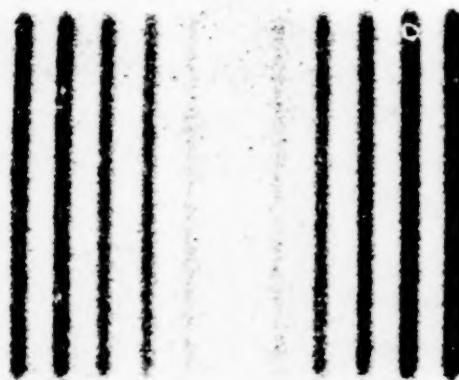


Fig. 3. Aufnahme von  $D_\beta$  ohne Polarisationsfilter.



Fig. 4. Registrierung der Aufnahme Fig. 3.

eine Ausdehnung auf andere Balmer-Linien wird später erfolgen. Die Belichtungszeiten betrugen meistens eine Stunde; nur um die weniger intensiven  $\pm 2$ -Komponenten genügend stark zu erhalten, wurden die Belichtungszeiten bis auf etwa 4 Stunden verlängert. Die relativen Intensitäten aller stärkeren Komponenten, nämlich der  $p$ -Komponenten  $\pm 10$  und  $\pm 8$  und der  $s$ -Komponenten  $\pm 6$ ,  $\pm 4$  und  $\pm 2$ , wurden bei verschiedenen Feldstärken gemessen. Da besonders bei kleineren Feldstärken

<sup>1)</sup> Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind eigentlich nicht als Intensitäten zu bezeichnen. Sie stellen in der Theorie die Summen der Quadrate der Dipolmomente dar.

die Intensitätsdissymmetrie ziemlich klein ist, war es nötig, größtmögliche Präzision bei den Messungen anzustreben. Es wurden nur Aufnahmen, bei denen völlige Separation der Komponenten vorhanden war, für die Messungen verwendet. Deshalb mußten bei den kleineren Feldstärken verhältnismäßig kleine Spaltbreiten gewählt werden, während bei den höheren Feldstärken größere Spaltbreiten — bis etwa 0,3 mm — verwendet werden konnten. Die Genauigkeit der Messungen dürfte 1...2% sein.



Fig. 5. Aufnahme der *p*-Komponenten von  $D_3$  mit Polarisationsfilter.



Fig. 6. Registrierung der Aufnahme Fig. 5.

Fig. 3 zeigt eine Aufnahme ohne Polarisator, und in Fig. 4 ist eine Registrierung derselben mit dem Mikrophotometer wiedergegeben. Fig. 5 und 7 sind Reproduktionen der Aufnahmen von *p*- bzw. *s*-Komponenten, die gesondert unter Anwendung eines Polarisationsfilters (nach Bernauer) erhalten wurden. Fig. 6 und 8 zeigen Photogramme dieser Aufnahmen.

Zumächst wurden Versuche angestellt, um zu sehen, ob die Anregungsbedingungen die Intensitätsverhältnisse der symmetrisch liegenden Komponenten beeinflussen oder nicht. Um die Anregungsbedingungen zu variieren, wurden Aufnahmen teils mit Wasserstoff allein, teils mit Neon, dem winzigen Mengen Wasserstoff zugefügt wurden, im Entladungsrohr gemacht. Im ersten Falle dürfte die Intensität hauptsächlich aus der Lichtemission der bewegten Wasserstoffkanalstrahlen („bewegtes Leuchten“) herrühren, während im letzteren Falle größtenteils die durch die Neonkanalstrahlen angeregten, ruhenden Wasserstoffatome für die Lichtemission verantwortlich sind („ruhendes Leuchten“). Tabelle 1 enthält die Intensitäts-

verhältnisse der  $p$ -Komponenten  $\pm 10$  und  $\pm 8$  samt der  $s$ -Komponenten  $\pm 4$  bei derselben Feldstärke, 200 kV/cm, unter den beiden verschiedenen Anregungsbedingungen<sup>1)</sup>. In Tabelle 2 sind dieselben Intensitätsverhältnisse bei einer Feldstärke von 283 kV/cm wiedergegeben. Die verschiedenen Anregungsarten machen sich in den Intensitätsverhältnissen zwischen den



Fig. 7. Aufnahme der  $s$ -Komponenten von  $D_\beta$  mit Polarisationsfilter.



Fig. 8. Registrierung der Aufnahme Fig. 7.

8- und 10-Komponenten auf jeder Seite der feldfreien Linie bemerkbar. Obwohl die Intensitäten der  $-8$ - und  $+8$ -Komponenten beim „bewegten

Tabelle 1. Intensitätsverhältnisse von  $p$ - und  $s$ -Komponenten bei  $D_\beta$  bei „bewegtem“ und „ruhendem Leuchten“. Feldstärke 200 kV/cm.

	$p \frac{+10}{-10}$	$p \frac{+8}{-8}$	$s \frac{+4}{-4}$	$p \frac{+8}{+10}$	$p \frac{-8}{-10}$
„Bewegtes Leuchten“ . . . . .	1,05	1,02	0,98	1,17	1,21
„Ruhendes Leuchten“ . . . . .	1,05	1,03	0,95	0,83	0,84

Tabelle 2. Intensitätsverhältnisse von  $p$ - und  $s$ -Komponenten bei  $D_\beta$  bei „bewegtem“ und „ruhendem“ Leuchten. Feldstärke 283 kV/cm.

	$p \frac{+10}{-10}$	$p \frac{+8}{-8}$	$s \frac{+4}{-4}$	$p \frac{+8}{+10}$	$p \frac{-8}{-10}$
„Bewegtes Leuchten“ . . . . .	1,02	1,04	0,97	1,22	1,20
„Ruhendes Leuchten“ . . . . .	1,05	1,04	0,94	0,90	0,90

<sup>1)</sup> Es werden im folgenden die violettverschobenen Komponenten mit +, die rotverschobenen mit — bezeichnet.

Leuchten" etwa 20 % größer als die Intensitäten der  $-10$ - bzw.  $+10$ -Komponenten, beim „ruhenden Leuchten“ aber die Intensitäten der erstgenannten Komponenten 10 ... 20 % kleiner als diejenigen der letzteren sind, bleiben die Intensitätsverhältnisse der symmetrisch liegenden Komponenten innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Es ist zu bemerken, daß dies sowohl für die  $p$ - wie für die  $s$ -Komponenten gültig ist. Eine weitere Stütze dieser experimentellen Ergebnisse ist auch unten durch die in den Tabellen 3 bis 7 enthaltenen Werte der Intensitätsverhältnisse gegeben. Wir können daraus schließen, daß *bei der Anordnung: Feldrichtung senkrecht gegen Kanalstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung senkrecht sowohl gegen Feldrichtung als gegen Kanalstrahlrichtung die Anregungsbedingungen ohne Einfluß auf das Intensitätsverhältnis zwischen symmetrisch liegenden Komponenten sind, und daß dies sowohl für die  $p$ - wie für die  $s$ -Komponenten gilt.*

Tabelle 3.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $p_{-10}^{+10}$	
	exp.	theor.
200	1,05 1,05 *	1,022
250	1,05 *	1,028
283	1,02 1,05 *	1,032
386	1,09	1,043
410	1,14	1,046

Tabelle 4.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $p_{-8}^{+8}$	
	exp.	theor.
200	1,02 1,03 *	1,035
250	1,02 *	1,043
283	1,04 1,04 *	1,049
386	1,08	1,067
410	1,10	1,071

Tabelle 5.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s_{-6}^{+6}$	
	exp.	theor.
250	1,03 *	1,032
386	1,04	1,050
410	1,05	1,053

Tabelle 6.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s_{-4}^{+4}$	
	exp.	theor.
151	0,98	0,971
200	0,98 0,95 *	0,961
251	0,95 *	0,951
283	0,97 0,94 *	0,945
386	0,92	0,925
410	0,94	0,921

Tabelle 7.

Feldstärke kV/cm	Intensitätsverhältnis $s_{-2}^{+2}$	
	exp.	theor.
251	0,91 *	0,901
410	0,85	0,847
484	0,82	0,819

Nachdem diese Unabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse symmetrischer Komponenten von den Anregungsbedingungen festgestellt worden war, wurde der Einfluß der elektrischen Feldstärke auf die Intensitätsverhältnisse solcher Komponenten näher untersucht. In Tabelle 3 bis 7 sind die Ergebnisse der Intensitätsmessungen an den  $p$ -Komponenten  $\pm 10$  und  $\pm 8$  und an den  $s$ -Komponenten  $\pm 6$ ,  $\pm 4$  und  $\pm 2$  bei einer Reihe verschiedener Feldstärken zusammengestellt. Die mit \* bezeichneten Intensitätsverhältnisse sind aus Aufnahmen mit „ruhendem Leuchten“ bestimmt; die übrigen experimentell gewonnenen Intensitätsverhältnisse beziehen sich auf „bewegtes Leuchten“. Die Tabellen enthalten auch die theoretisch von Gustafson hergeleiteten Werte der Intensitätsverhältnisse. Gustafson gibt die Linienintensitäten bei den Feldstärken 250 und 500 kV/cm an. Für die dazwischenliegenden Feldstärken sind die Intensitätsverhältnisse durch lineare Interpolation berechnet. Ein Vergleich zwischen den experimentell und den theoretisch bestimmten Intensitätsverhältnissen zeigt meistens gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. In einigen Fällen lassen sich vorhandene kleine Abweichungen auf Koinzidenz mit Bandenlinien zurückführen. Dies ist z. B. der Fall bei  $p \frac{+10}{-10}$  bei der Feldstärke 200 kV/cm. Abweichungen zwischen Theorie und Experiment, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen und nicht als Koinzidenz gedeutet werden können, zeigen  $p \frac{+8}{-8}$  und besonders  $p \frac{+10}{-10}$ , wenn die Feldstärke bis etwa 100 kV/cm gesteigert worden ist. Möglicherweise haben wir hierin eine beginnende Aussterbung der rotverschobenen Komponente infolge Ionisierung vor uns. Betreffs des Intensitätsverhältnisses symmetrisch liegender Komponenten ist kein Unterschied zwischen dem leichten und dem schweren Wasserstoff beobachtet.

Die symmetrisch liegenden Komponenten röhren von Übergängen her, deren Anfangsniveaus sich symmetrisch zu dem unverschobenen Niveau befinden (für die  $s$ -Komponenten  $\pm 2$  ist das unverschobene Niveau das gemeinsame Anfangsniveau). Die Theorie, die unter der Annahme, daß gleich viele Atome in jedem Niveau vorhanden sind, abgeleitet ist, liefert die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten. Da somit die experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse der symmetrischen Komponenten die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten gleich sind, können wir daraus schließen, daß sich in den symmetrischen Niveaus gleich viele Atome befinden. *Bei der Anordnung: Feldrichtung senkrecht gegen Kanalstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung senkrecht sowohl gegen*

Feldrichtung als gegen Kanalstrahlrichtung geben verschiedene Anregungsbedingungen immer eine symmetrische Verteilung der Zahl der Atome über die verschiedenen Stark-Effekt-Niveaus, während dagegen die Verhältnisse der Zahl der Atome in den auf einer Seite des unverschobenen Niveaus liegenden Niveaus von den Anregungsbedingungen abhängig sind.

Die theoretisch und experimentell festgestellte Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von der Feldstärke ist von grundlegender Bedeutung für jeden Vergleich zwischen Theorie und Experiment, sobald die Feldstärke nicht sehr klein ist. Ohne Zweifel ist die früher fehlende Kenntnis dieses Effektes des elektrischen Feldes zu einem nicht unwesentlichen Teil für Diskrepanzen und Anomalien, die den gegenwärtigen Stand der Forschung über die Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten des Wasserstoffs charakterisieren, verantwortlich. Während bei kleineren Feldstärken die Intensitätsverhältnisse zwischen Komponenten der einen Seite der unverschobenen Linie denjenigen zwischen entsprechenden auf der anderen Seite der unverschobenen Linie gleich sind, symmetrische Verteilung der Zahl der Atome über die verschiedenen Niveaus vorausgesetzt, ist dies bei höheren Feldstärken nicht der Fall. Betrachten wir z. B. die Intensitätsverhältnisse  $s \frac{-6}{-4}$  und  $s \frac{+6}{+4}$  bei einer Feldstärke von etwa 400 kV/cm. Da

das Intensitätsverhältnis  $s \frac{+4}{-4}$  um 8% kleiner als 1, aber  $s \frac{+6}{-6}$  um 5%

größer als 1 ist, so muß  $s \frac{+6}{+4}$  um etwa 13% größer als  $s \frac{-6}{-4}$  sein. Ohne

Zweifel ist die von Mark und Wierl<sup>1)</sup> im Längseffekt beobachtete Tatsache, daß bei  $H_{\beta}$  das Verhältnis  $s \frac{-4}{-6}$  der Intensitäten der nach der lang-

welligen Seite hin verschobenen Komponenten größer als das Intensitätsverhältnis  $s \frac{+4}{+6}$  der nach der kurzweligen Seite hin verschobenen Kom-

ponenten ist, auf den Einfluß der Stärke des elektrischen Feldes zurückzuführen. Noch größere Abweichungen zwischen den gegenseitigen Intensitäten der rotverschobenen und der violettverschobenen Komponenten sollen nach der Theorie bei einigen schwächeren Komponenten auftreten. Wahrscheinlich haben wir auch in der Abhängigkeit der Intensitäten der Linienkomponenten von der Feldstärke die Ursache zu anderen weiteren

<sup>1)</sup> H. Mark u. R. Wierl, I. c., ZS. f. Phys. **57**, S. 498.

Anomalien zu suchen, die sowohl von Mark und Wierl wie von Bomke<sup>1)</sup> beim Studium des Längseffekts bei  $H_\gamma$  beobachtet worden sind.

Die Ergebnisse einer Untersuchung über die relativen Intensitäten der einzelnen rotverschobenen und der einzelnen violettverschobenen Komponenten und über die damit zusammenhängende Frage nach dem Verhältnis zwischen der gesamten *p*- und *s*-Intensität werden bald veröffentlicht werden.

Dem Direktor des hiesigen physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. John Koch, danke ich herzlich für sein Entgegenkommen und seine Unterstützung der Arbeit. Für Hilfe bei den Expositionen oder bei der Rechenarbeit bin ich den Herren phil. mag. L. Minnhagen und kand. L. Stigmark sehr dankbar.

Für die Gewährung eines Stipendiums sage ich Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund meinen Dank.

*Lund*, Physikalisches Institut, im Februar 1938.

<sup>1)</sup> H. Bomke, Phys. ZS. **37**, 417, 1936.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

## Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung.

### III. Krümmungen und Knicke in den $\gamma$ -Kurven und ihre Bedeutung.

Von A. Güntherschulze und Werner Bär.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1938.)

Die Krümmungen und Knicke in den  $\gamma$ -Kurven haben zwei Ursachen. 1. Wenn auf dem Metall eine Oxydschicht vorhanden ist, die sich nur langsam nachbildet, so wird von einem bestimmten Kathodenfall an die Oxydschicht durch Kathodenzerstäubung schneller beseitigt als sie sich nachbildet. Dann sinkt  $\gamma$  von diesem Punkt an ab, weil  $\gamma$  für reine Metalloberflächen wesentlich kleiner ist als für ihre Oxyde. 2. In H<sub>2</sub>, He und auch Ne sind häufig die  $\gamma$ -Kurven nach unten gekrümmmt, ohne daß Oxydschichten die Ursache sind. Hier wird vermutet, daß die Krümmung dadurch hervorgerufen wird, daß die positiven Ionen von einem bestimmten Kathodenfall an die Fähigkeit erlangen, beim Stoß mehrere Atomlagen tief in die Kathode einzudringen, so daß sie ihre Energie zum Teil im Innern und nicht mehr an der Oberfläche abgeben. Dadurch muß dann die Zahl der abgelösten Elektronen sinken. Bei den oben nicht genannten Gasen Ar, Kr, Xe, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> wurde eine derartige Krümmung bis zu 3000 V Kathodenfall niemals beobachtet.

Die in der ersten Veröffentlichung<sup>1)</sup> betonte Geradlinigkeit der  $\gamma$ -Kurve der Elektronenablösung hat sich bei zahlreichen Kombinationen von Metallen und Gasen immer wieder mit großer Genauigkeit ergeben, so sehr, daß sie oft als Kriterium dafür verwendet werden konnte, ob die Versuchsbedingungen völlig einwandfrei waren. Von um so größerem Interesse sind die Fälle, in denen mit Sicherheit die  $\gamma$ -Kurve nicht geradlinig ist. Eine Ursache dieser Erscheinung ist bereits in der vorhergehenden zweiten Veröffentlichung<sup>2)</sup> behandelt worden. Wenn bei Glimmentladung in Sauerstoff die Kathode von einer Oxydschicht bedeckt ist, so steigt  $\gamma$  geradlinig und steil mit der Spannung an. Wird jetzt von einer bestimmten Spannung an das Oxyd durch Kathodenzerstäubung schneller weggetrommelt, als es sich neu bildet, so hat an dieser Stelle die  $\gamma$ -Kurve einen

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. W. Bär, Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf eine MgO-Kathode einer anomalen Glimmentladung. ZS. f. Phys. **107**, 730, 1937. — <sup>2)</sup> A. Güntherschulze u. H. Betz, Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung. II. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. ZS. f. Phys. **108**, 780, 1938.

scharfen Knick und geht bei weiter steigender Spannung in die niedriger liegende  $\gamma$ -Kurve des reinen Metall's über. Das wurde bei Cu, Fe, Pt beobachtet. Im folgenden sollen die Fälle besprochen werden, bei denen diese Erklärung nicht in Frage kommt, und statt ihrer soll folgende zur Diskussion gestellt werden:

Offenbar kann nur dann die volle Energie eines auf die Kathode aufprallenden positiven Ions mit der Elektronenablösung in Verbindung ge-

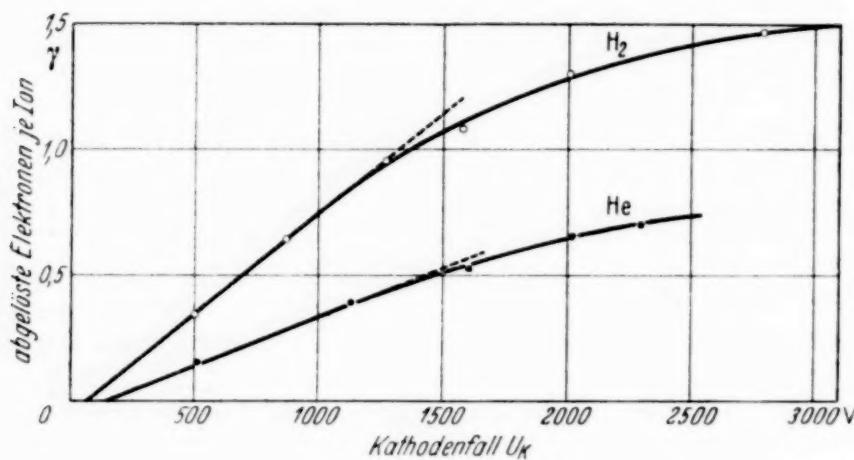


Fig. 1. Kaliumkathode.

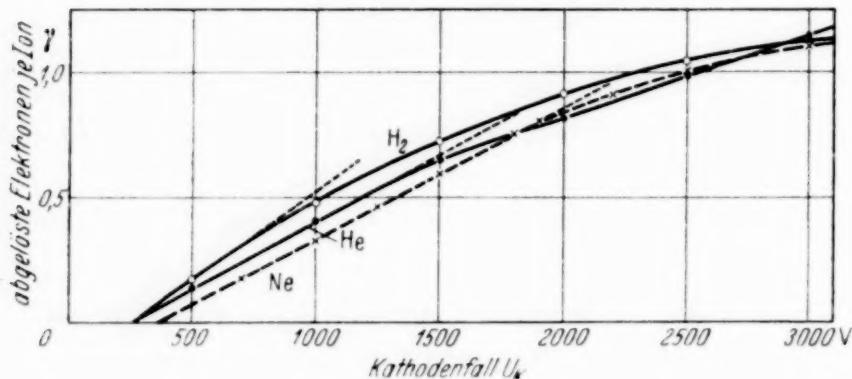


Fig. 2. Kupferkathode.

bracht werden, wenn sie an der Oberfläche abgegeben wird. Dringt dagegen das Ion mehrere Atomlagen in die Tiefe der Kathode ein, ehe es abgebremst ist, so wird die an der Kathode verfügbare Energie geringer und  $\gamma$  muß kleiner sein als im ersten Falle. Vermag also mit zunehmendem Kathodenfall ein zunehmender Bruchteil der Kationen einzudringen, so muß die  $\gamma$ -Kurve nach der Abszissenachse hin gekrümmmt sein.

Nach diesem Effekt haben wir bei den bis etwa 3000 Volt Kathodenfall durchgeführten Versuchen gesucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden

driger  
beob-  
diese  
Dis-  
  
auf-  
g ge-

Tabelle 1, sowie in den Fig. 1 bis 5 zusammengestellt. Und zwar enthält Tabelle 1 diejenigen Kathodenfälle, bei denen die  $\gamma$ -Kurve von der Geradlinigkeit nach unten abzubiegen beginnt. Dabei bedeutet v. v., daß sie von vornherein gekrümmmt ist und g., daß sie bis 3000 Volt gerade ist.

Lediglich gegen den für He an Ag gefundenen Wert haben wir Mißtrauen. Die  $\gamma$ -Kurve ist nämlich in diesem Falle nicht in der gleichen Weise gekrümmmt, wie bei den anderen Kombinationen, sondern fällt bei 2650 Volt

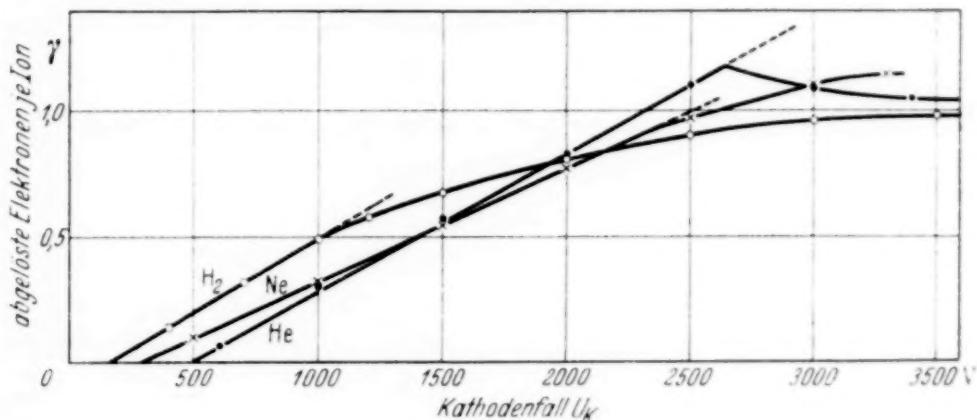


Fig. 3. Silberkathode.

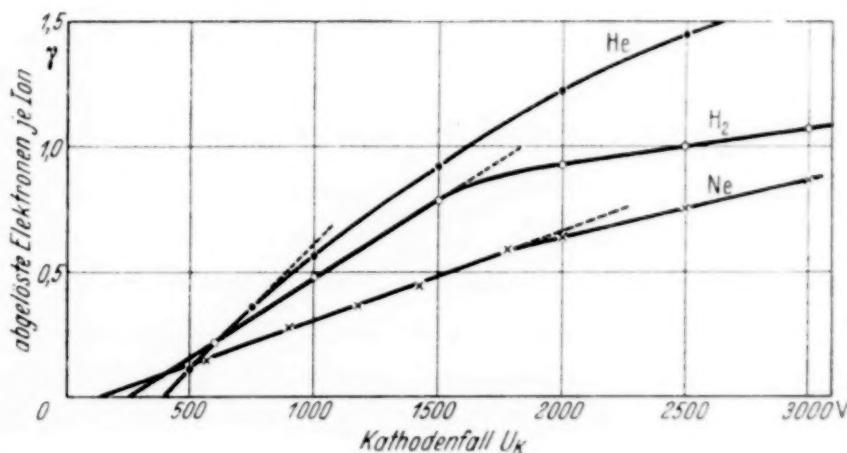


Fig. 4. Eisenkathode.

plötzlich scharf ab. Das ist aber das für die Beseitigung einer Oxydschicht typische Verhalten. Der Verdacht, daß eine ungewollte Oxydschicht vorhanden sein könnte, ist aber bei He besonders groß, denn die Fähigkeit zur Kathodenerstörung ist gerade bei He ganz enorm klein. Ist also durch irgendwelche vorhergehende Vorgänge auf einer Silberkathode eine sehr dünne Oxydschicht gebildet, so wird diese in allen reinen Gasen sofort weggetrommelt, nur in He nicht. Deshalb geben wir den Wert für He in Ag nur unter Vorbehalt.

Tabelle 1.

Gas	K	KH	Cu	Ag	Fe	Pt
He	v. v.	—	1200	2650*)	500	2100
Ne	g.	—	1900	2350	1800	g.
H <sub>2</sub>	—	1200	v. v.	1000	1500	1250

\*) Erklärung zweifelhaft. Oxydbeseitigung nicht ausgeschlossen.

Im übrigen zeigen die Abbildungen in Verbindung mit der Tabelle, daß es immer die gleichen Gase, in erster Linie H<sub>2</sub> und He sind, zu denen in zweiter Linie bei Cu, Ag, Pt noch Ne tritt.

Die folgende Tabelle 2 zeigt, auf wieviel % unter die Geradlinigkeit die  $\gamma$ -Kurve bei diesen Gasen bei 3000 Volt gesunken ist. Da zur Ermittlung

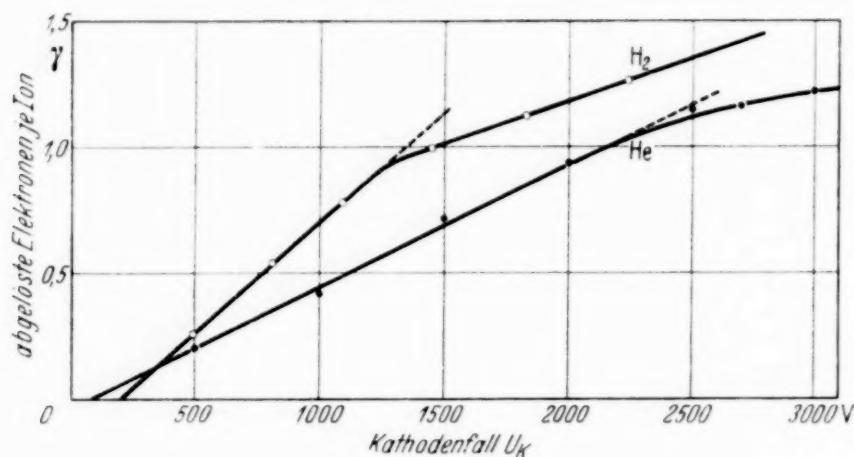


Fig. 5. Platinkathode.

der Werte der Tabelle 2 der geradlinige Anfangsteil der  $\gamma$ -Kurve extrapoliert werden mußte, und zwar um so mehr, je früher die Kurve sich krümmt, können die Werte keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben. Sie sollen zunächst nur über den ungefähren Umfang der Wirkung orientieren.

Tabelle 2.

Gas	K	KH	Cu	Ag	Fe	Pt	Mittel
He	73	—	75	—	61	87	75
Ne	—	—	79	91	85	90	86
H <sub>2</sub>	—	64	58	60	62	62	61

Die Tabelle zeigt, daß H<sub>2</sub> am stärksten, Ne am schwächsten eindringt. Auch das entspricht den Erwartungen. Von Oxyden wurden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO untersucht. Während bei letzterem in allen Fällen bis 3000 Volt

die  $\gamma$ -Kurven gerade waren, biegen sie bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in He bei 1800 Volt und  $\text{N}_2$  bei 1500 Volt von der Geraden ab. Bei 3000 Volt sind sie bei  $\text{H}_2$  auf 72% und bei  $\text{N}_2$  auf 69% der ungestörten Werte gesunken.

Endlich ist noch ein Einwand zu besprechen, der gegen die Ergebnisse erhoben werden könnte. Sehr sorgfältige Versuche über das Verschwinden der Gase in der Glimmentladung<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß auch Edelgase, deren  $\gamma$ -Kurve bis 3000 Volt geradlinig verläuft, schon bei Spannungen, die wesentlich unterhalb der in Tabelle 1 angegebenen liegen, von der Kathode allmählich in beträchtlichem Umfange gebunden werden. Darin könnte ein Widerspruch zu den vorstehenden Ergebnissen erblickt werden. Es ist jedoch zu bemerken, daß es ja durchaus nicht nötig ist, daß dafür Gase durch einen primären Stoßvorgang in das Innere der Kathode befördert worden sind. Erstens ist möglich, daß Gasatome, die in der obersten Atomlage abgebremst werden und stecken bleiben, durch Diffusion in die Tiefe gelangen. Zweitens gelangt bekanntlich der weitaus größte Teil der durch die Kathodenerstäubung von der Kathode verdampfenden Atome wieder auf diese zurück. Dabei überwiegt je nach der Orientierung der kristallisierten Flächen an einigen Stellen die Zerstäubung, an anderen die Anlagerung. Auch hierbei können offenbar leicht auf der Kathodenoberfläche sich anlagernde Atome in die Kathode eingebaut werden.

Weiter könnte vermutet werden, daß sich das Eindringen der Kationen oberhalb der in der Tabelle angegebenen Spannungen leicht experimentell durch die bei diesen Spannungen schneller werdende Druckabnahme des Gases nachweisen lassen müßte. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß bei den meisten Metallen infolge der starken Kathodenerstäubung eine mit eingeschossenem Gas beladene Oberflächenschicht sogleich wieder zerstäubt wird, wobei die eingedrungenen Gase wieder in Freiheit gesetzt werden. Ein Effekt wäre also nur dann zu erwarten, wenn die hineingeschossenen Gasatome durch Diffusion schneller in die Tiefe des Metallkerns vordringen, als das Metall durch die Kathodenerstäubung weggearbeitet wird.

Dagegen sollte eine andere Folge des Abknickens der  $\gamma$ -Kurve meßbar sein, wenn die vermutete Erklärung die richtige ist. Was für die Elektronenablösung gilt, muß ebenso gut für die Kathodenerstäubung gelten. Auch sie muß geringer sein, wenn die aufprallenden Kationen ihre Energie

<sup>1)</sup> H. Alterthum, A. Lompe u. R. Seeliger, ZS. f. techn. Phys. **17**, 407, 1936.

nicht mehr an der Oberfläche, sondern in der Tiefe abgeben. Es soll versucht werden, ob die vermuteten nach Tabelle 2 nicht sehr großen Abweichungen der Kathodenzerstäubung vorhanden sind.

Für die Durchführung der Versuche hat uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowohl die erforderlichen Meßapparate, wie auch die Mittel zum Zusammenbau der Apparatur zur Verfügung gestellt. Die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Höllriegelskreuth bei München, schenkte uns die Edelgase. Die Platinschmelze, G. Siebert, Hanau, unterstützte uns in besonders großzügiger Weise durch Überlassung einer Silberplatte von 21 cm Durchmesser und 5 mm Dicke und einer beiderseits mit Pt platierten Kupferplatte gleicher Größe. Ihnen allen möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

## Über den Brechungsexponenten des interstellaren Raumes.

Von E. Schoenberg, Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Februar 1938.)

Die starken Änderungen des Absorptions- und Reflexionsvermögens einer Gasmasse nach der Kondensation derselben zu kleinsten festen oder flüssigen Partikeln legten die Vermutung nahe, daß auch der Brechungsindex eine starke Änderung erfahre, was für die Deutung der vermuteten Änderung der Lichtgeschwindigkeit im interstellaren Raum von Bedeutung wäre. Es wird eine Formel für den Brechungsindex einer Wolke feinster (lichtbeugender) fester Partikel abgeleitet, die diese Verwendung widerlegt. Der Brechungsindex erweist sich als unabhängig vom Aggregatzustande der Wolke. Als Nebenergebnis wird eine Verallgemeinerung der Rayleighschen Streuungsformel für den Fall von Teilchen gefunden, die das Licht nicht nur streuen, sondern auch absorbieren, die auch für Gase Gültigkeit hat.

In zwei früheren Arbeiten<sup>1)</sup><sup>2)</sup>, die sich auf die Untersuchung der Natur der Materie der Dunkelwolken des Weltalls beziehen, habe ich auf die großen Veränderungen der Durchlässigkeit und des Reflexionsvermögens einer Gaswolke nach der Kondensation, d. h. nach dem Übergang zum Zustand feinster fester oder flüssiger Partikel, aufmerksam gemacht. Diese Veränderungen bei gleichbleibender Masse sind für die Deutung der Dunkelwolken der Milchstraße von großer Bedeutung gewesen; es hat sich erwiesen, daß die Hauptmasse der dunklen Materie des Weltalls aus feinsten festen, Beugung des durchgehenden Sternlichtes verursachenden, Partikeln besteht. Für das Vorherrschen dieser kleinen Partikel im Welt Raum lassen sich plausible Gründe angeben<sup>3)</sup>. In der Physik haben die genannten Änderungen der Durchlässigkeit und des Reflexionsvermögens m. W. keine Beachtung gefunden, weil der Physik andere Mittel zur Entscheidung über den Aggregatzustand der Materie zur Verfügung stehen. Ich nehme hier Veranlassung, noch einmal auf die Theorien zurückzugreifen, die jenen Betrachtungen zugrunde liegen, weil mir die Annahme berechtigt erschien, daß auch der Brechungsexponent einer Gaswolke nach ihrer

<sup>1)</sup> E. Schoenberg u. B. Jung, Über die Absorption des Lichtes im interstellaren Raum bei verschiedenen Zuständen der dunklen Materie. Mitteil. der Univ.-Sternwarte Breslau, Bd. 4. Breslau, F. Hirt, 1937. (Im folgenden mit I bezeichnet.) — <sup>2)</sup> E. Schoenberg, Über neblige Sterne. Astron. Nachr., Bd. 263, S. 419. Sept. 1937. (Im folgenden mit II bezeichnet.) — <sup>3)</sup> B. Jung, Die Entstehung der dunklen Materie. Astron. Nachr. Bd. 263, S. 426. Sept. 1937.

Kondensation große Veränderungen erfahren und daß die Lichtgeschwindigkeit beim Passieren derselben merkbar beeinflußt sein könnte (Nordmann-Tichoffsches Phänomen bei Bedeckungsveränderlichem). Bei der Voraussetzung *reiner Streuung* durch die Moleküle einer Gasmasse wurde die Lichtschwächung (Absorptionskoeffizient  $k_g$  für 1 cm) nach der Rayleighschen Formel

$$k_g = \frac{32 \pi^3}{3} \frac{(n_0 - 1)^2}{\lambda^4 N_0^2} N = \frac{32 \pi^3}{3} \frac{(n_0 - 1)^2}{\lambda^4 N_0^2} \frac{\delta_g}{\gamma} \quad (1)$$

berechnet. Hier bedeutet  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge,  $n_0$  den Brechungsexponenten des Gases unter Normalbedingungen,  $\gamma$  die Masse des Moleküls,  $\delta_g$  die Dichte des Gases in g/cm<sup>3</sup> und  $N$  die Avogadrosche Zahl für diese Dichte, während  $N_0$  den Normalbedingungen entspricht ( $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$ ).

Für  $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$  cm und einen mittleren Wert von  $\frac{(n_0 - 1)^2}{\gamma} = 6 \cdot 10^{15}$  für die bekannten Gase wurde ein Vergleich mit der Mieschen Absorptionsformel durchgeführt. Dabei ist in den Mieschen<sup>1)</sup> Ausdrücken für die Absorption  $k_f$  durch Wolken fester oder flüssiger Partikel:

$$k_f = N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} Jm \left\{ \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (a_r - p_r) \right\} \quad (\text{Streuung und Absorption}), \quad (2)$$

$$k'_f = N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{|a_r|^2 + |p_r|^2}{2r + 1} \quad (\text{reine Streuung}) \quad (3)$$

nur das Glied mit  $a_1$  (1 elektrische Partialwelle) berücksichtigt worden:

$$k_f = N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} Jm (-a_1) = -N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} Jm \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) 2 \alpha^3, \quad (2a)$$

$$k'_f = N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} Jm \frac{|a_1|^2}{3} = N_f \frac{\lambda^2}{2 \pi} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \frac{4 \alpha^6}{3}. \quad (3a)$$

Hier sind:  $m$  der komplexe Brechungsexponent des Metalls der Partikel,  $\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$  ( $d$  = Durchmesser der Partikel). Diese Formeln gelten für Durchmesser  $d$  von  $10^{-7}$  cm bis  $10^{-6}$  cm und erlauben eine Abschätzung der Größnordnung der Absorption bis zu  $d = 10^{-5}$  cm. Entsprechend den Tafeln der Werte für  $Jm \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$  und  $\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$ , die ich in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> gegeben habe, wurde mit dem Durchschnittswert 1 für beide Größen

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **25**, 436, 1908. — <sup>2)</sup> E. Schoenberg u. B. Jung, Über die Lichtzerstreuung im interstellaren Raum durch Wolken metallischer Partikel, Astron. Nachr. **253**, 262, 1934.

gerechnet, wobei dann natürlich nur die Größenordnung der Verhältnisse erfaßt wird. Es ergab sich für dieselbe Masse und Wellenlänge ( $\lambda = 10^{-5}$  cm):

$$\frac{k_f}{k_g} = 2,8 \cdot 10^8 \quad \text{und} \quad \frac{k'_f}{k_g} = 4,7 \cdot 10^{22} \cdot d^3,$$

woraus man ersehen kann, daß nur die Absorption infolge reiner Streuung  $k'_f$  bei festen Partikeln von  $d < 10^{-7}$  cm allmählich den Wert für den gasförmigen Zustand ( $k_f = k_g$ ) erreicht, bei etwas größeren Teilchen aber auch in diesem Falle sehr viel größer ist. Noch größer und für kleinste Teilchen unabhängig von  $d$  ist  $k_f/k_g$  für absorbierende Teilchen. Für das Verhältnis der Helligkeiten einer zu Partikeln kondensierten und einer gasförmigen Wolke benutzen wir die Formeln der Arbeit II und finden (für dieselbe Wellenlänge):

$$\frac{H_f}{H_g} = 3 \cdot 10^{21} \cdot d^3,$$

also auch hier haben wir den allmählichen Übergang zur Helligkeit einer Gaswolke bei  $d < 10^{-7}$  cm, aber sehr große Differenzen für größere Partikel.

Eine Formel für den Brechungsexponenten einer Wolke feinster metallischer Partikel haben Gans und Happel<sup>1)</sup> abgeleitet. Abgesehen davon, daß diese nur für die ersten beiden elektrischen und die erste magnetische Partialwelle gilt, hat sie mit den allgemeinen Mieschen Ausdrücken (1) und (2) den Nachteil gemeinsam, daß sie keine Übersicht über den Einfluß der bestimmenden Größen  $m$ ,  $d$  und  $\lambda$  gestattet. Wir haben für die Mieschen Formeln (1) und (2) Reihen nach Potenzen von  $\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$  entwickelt<sup>2)</sup>, die diese Übersicht und eine leichte Anwendung — allerdings nur bis  $\alpha \leq 0,9$  — ermöglichen:

$$k_f = \frac{N_f}{2\pi} \lambda^2 \cdot \{ \alpha^3 \cdot (-2A_3) + \alpha^5 \cdot (-\frac{1}{15}A_5) + \alpha^6 \cdot (A_6) + \alpha^7 \cdot (-2A_7) \}, \quad (4b)$$

$$k'_f = \frac{N_f}{2\pi} \lambda^2 \cdot \{ \alpha^6 \cdot (B_6) + \cdots \}^3) \quad (5b)$$

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. **29**, 294, 1909. — <sup>2)</sup> I. e. S. 68. — <sup>3)</sup> Auf S. 68 der Arbeit I ist in der ersten Formel (vierte Zeile von oben) der Koeffizient  $2/3$  falsch und muß durch  $4/3$  ersetzt werden.

oder nach Einsetzen von  $\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$ :

$$k = \frac{N}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{\pi^3 d^3}{\lambda} (-2A_3) + \frac{\pi^5 d^5}{\lambda^3} \left( -\frac{1}{15} A_5 \right) + \frac{\pi^6 d^6}{\lambda^4} (A_6) + \frac{\pi^7 d^7}{\lambda^5} (-2A_7) \right\}, \quad (4e)$$

$$k' = \frac{N}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{\pi^6 d^6}{\lambda^3} (B_6) + \dots \right\}. \quad (5e)$$

Man sieht, daß die Absorption für ganz kleine Partikel im wesentlichen proportional  $\lambda^{-1}$  erfolgt, die Absorption durch Streuung allein dagegen proportional  $\lambda^{-4}$ . Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  sind Funktionen der komplexen Brechungsexponenten des Metalls und daher auch von  $\lambda$  abhängig.

Die Formel für den Brechungsexponenten einer Wolke metallischer Partikel von Gans und Happel für den Fall sehr geringer Dichte des Mediums sei hier auch angeführt:

$$\mu - 1 = -\pi N \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^3 \cdot \Re ( -a_1 + a_3 + p_1 ). \quad (6)$$

Schon mit Rücksicht darauf, daß für die Ableitung der Gruppengeschwindigkeit im interstellaren Raum ein Ausdruck des Brechungsexponenten in der Form einer expliziten Funktion der Wellenlänge und der Partikelgröße notwendig war, habe ich einen anderen Weg für die Ableitung dieser Funktion eingeschlagen, bei der die Ausdrücke  $k$  und  $k'$  Verwendung finden, so daß damit auch der Brechungsexponent  $\mu$  als Funktion der genannten Parameter dargestellt werden kann. Wenn sich dabei schließlich eine Bestätigung der Gans-Happelschen Formel ergeben hat, so scheint mir die angewandte Mühe nicht vergeblich zu sein, indem einerseits eine Bestätigung der sehr schwierigen Ableitung der Gans-Happelschen Theorie auf anderem Wege sicher erwünscht war, andererseits aber auf diesem Wege eine Verallgemeinerung der Rayleighschen Streuungsformel gefunden worden ist, die vielleicht einiges Interesse beansprucht. Ihre Ableitung setzt allgemein beugende Partikel, die streuen und absorbieren, voraus; man kann sich unter den Partikeln aber auch Moleküle denken, so daß die Formel auch für reine Gasmassen angewendet werden kann.

Die Wolke wird als zur Wellenfront parallel begrenzt angenommen:  $x$  sei die Fortpflanzungsrichtung der ebenen Welle (Fig. 1). Innerhalb des Mediums im Abstande  $x$  von der Begrenzung ist die Gleichung der Welle:

$$U = A R_0 \cdot \cos(\omega t - l x) \quad \text{mit} \quad l = \frac{2\pi}{\lambda'}. \quad (7)$$

Der komplexe Brechungsexponent des Mediums sei

$$(4e) \quad m = \mu(1 - iz), \quad \text{also} \quad \lambda' = \frac{\lambda}{\mu}; \quad A = e^{-2\pi x \frac{x}{\lambda'}}.$$

Danach ist  $A$  die Schwächung der Amplitude für die Strecke  $x$ .

Wir gehen von der Gleichung (7) aus, indem wir schreiben:

$$(5e) \quad U = R \cdot \cos(\omega t - lx),$$

wobei  $R = R_0 \cdot A$  ist. Wäre auf der Strecke  $x$  kein Medium vorhanden, so hätten wir als Gleichung der Welle:

$$(8*) \quad U = R_0 \cdot \cos(\omega t - lx),$$

wobei  $l = \frac{2\pi}{\lambda}$  wäre, da dann bis zum Werte  $x$  gelten würde:

$$\mu = 1, \quad z = 0.$$

Im Abstande  $x$  denken wir uns eine zur  $x$ -Richtung senkrechte Schicht von der Dicke  $dx$  und wenden auf diese die Fresnelsche Zonenkonstruktion an, um die Wirkung des Mediums auf die Welle im Abstande  $r$  von der Schicht zu bestimmen. Wir denken uns ein Kügelchen innerhalb der Schicht  $dx$ . Es falle auf dieses die Energiemenge der Welle (8), also  $R^2$ . Am Kügelchen findet Absorption statt, und es gehen von ihm die Mieschen elektromagnetischen Wellen aus, die man — wie Gans und Happel gezeigt haben — als von Dipolen erregt ansehen kann. Alle diese Wellen haben dieselbe zeitliche Frequenz wie die einfallende, und ihre Gesamtheit kann — unabhängig von der räumlichen Veränderlichkeit ihrer Amplituden und ihrer Beträge — im Punkte  $O$  in der Form dargestellt werden:

$$(9) \quad U_a = A_1 A_2 R_0 \cos[\omega t - l(r' + \delta)] \cdot \frac{\sin \Theta}{r},$$

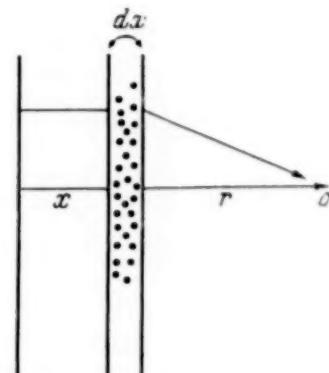


Fig. 1.

wobei  $r' = x + r$  ist, und  $\Theta$  den Winkel bezeichnet zwischen der Schwingungsrichtung des einfallenden Strahles und der Richtung vom Partikel nach  $O$ .  $A_1$  bedeutet den Reduktionsfaktor der Amplitude der einfallenden Welle durch *Streuung* am Kügelchen,  $A_2$  dagegen ist der Reduktionsfaktor der Amplitude, welcher durch *reine* Absorption am Kügelchen entsteht;  $\delta$  bedeutet die Phasenänderung gegen die einfallende Welle. — Betrachtet

man die Gesamtwirkung aller Kugelchen innerhalb der Schicht  $dx$ , so ist sie nach Fresnel äquivalent der Wirkung der zentralen Zone von der Fläche  $\frac{\pi\lambda r}{2}$  und dem Volumen  $\frac{\pi\lambda r \cdot dx}{2}$ , welches  $\frac{\pi N \cdot \lambda r \cdot dx}{2}$  Kugelchen enthält, wenn  $N$  Kugelchen in der Volumeneinheit enthalten sind. Der Abstand dieses Volumens von 0 ist dabei aber zu  $(r + \frac{1}{4}\lambda)$  anzunehmen. Somit ist die von der Schicht  $dx$  angeregte oder zerstreute Strahlung im Punkte  $O$ :

$$\begin{aligned} \underline{U_{aN}} &= \frac{N\lambda r \, dx}{r} A_1 A_2 R_0 \cdot \cos \left[ \omega t - l(r' + \delta) - l \frac{\lambda}{4} \right] \left( \text{mit } l = \frac{2\pi}{\lambda} \right) \\ &= N\lambda \, dx \, A_1 A_2 R_0 \cdot \sin [\omega t - l(r' + \delta)], \end{aligned} \quad (10)$$

wo durch den Faktor  $2/\pi$  dem Unterschied der Phasen der aus verschiedenen Teilen der zentralen Zone in  $O$  anlangenden Strahlung Rechnung getragen ist. Diese Strahlung, die hier als einfache Welle dargestellt ist, addiert sich zur ursprünglichen im Punkte  $O$ , die wieder für den leeren Raum lautet:

$$\underline{U} = R_0 \cdot \cos (\omega t - lr') \quad \text{mit } l = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Es ergibt sich also:

$$\begin{aligned} \underline{U + U_{aN}} &= R_0 \cdot \{ \cos (\omega t - lr') + N\lambda dx A_1 A_2 \sin [\omega t - l(r' + \delta)] \} \\ &= R_0 \cdot \{ \cos (\omega t - lr') \cdot [1 - N\lambda dx A_1 A_2 \sin (l\delta)] \\ &\quad + N\lambda dx A_1 A_2 \cos (l\delta) \cdot \sin (\omega t - lr') \} \\ &= \alpha \cdot R_0 \cdot \cos (\omega t - lr' - \beta), \end{aligned} \quad (11)$$

wobei gesetzt ist:

$$\begin{aligned} 1 - N\lambda dx A_1 A_2 \sin (l\delta) &= \alpha \cdot \cos \beta, \\ N\lambda dx A_1 A_2 \cos (l\delta) &= \alpha \cdot \sin \beta; \end{aligned} \quad (12)$$

$\alpha$  ist somit der Reduktionsfaktor der Amplitude, verursacht durch die Gesamtheit der Kugelchen der Schicht  $dx$ ,  $\beta$  die entsprechende Änderung der Phase der gesamten in  $O$  anlangenden Strahlung gegen diejenige, die ohne Einfluß der Schicht  $dx$  in  $O$  angelangt wäre. Da wir den Realteil des komplexen Brechungsindex des Mediums mit  $\mu$  bezeichnet haben, so kann diese Phasenänderung — als Verzögerung des Lichtstrahles im Medium auf der Strecke  $dx$  — dargestellt werden als:

$$\underline{\beta = 2\pi \cdot (\mu - 1) \cdot \frac{dx}{\lambda}}.$$

Hierin ist  $dx$  eine unbestimmte Strecke, die wir willkürlich klein annehmen können unter der Bedingung, daß die Schicht überall von Partikeln belegt ist (also nicht klein ist gegen den durchschnittlichen Abstand der Partikel voneinander). Dann dürfen wir aber setzen:

$$\cos \beta = 1 - \frac{1}{2} \beta^2; \quad \sin \beta = \beta.$$

Eliminieren wir jetzt  $l\delta$  aus den Gleichungen (12), so erhalten wir:

$$\underline{N^2 \lambda^2 dx^2 A_1^2 A_2^2 = 1 - 2 \alpha + \alpha \beta^2 + \alpha^2}. \quad (13)$$

Wir führen statt des Reduktionsfaktors  $\alpha$  der Amplitude die Schwächung  $k$  der Energie ein, indem wir setzen:

$$\underline{\alpha = 1 - \alpha'} \quad \text{mit} \quad \underline{\alpha' = \frac{1}{2} k dx},$$

wobei  $k$  den Mieschen Ausdruck für die *Gesamtabsorption* bedeutet. — Statt des Reduktionsfaktors wegen *reiner Streuung* ( $A_1$ ) führen wir den Mieschen Schwächungskoeffizienten  $k'$  ein mit Hilfe der Gleichung:

$$\underline{k' = \frac{8\pi}{3} N A_1^2},$$

wodurch die linke Seite der Gleichung (13) die Form annimmt:

$$\underline{N \lambda^2 dx^2 A_2^2 \cdot \frac{3}{8\pi} \cdot k'}.$$

Die rechte Seite von Gleichung (13) kann geschrieben werden:

$$\underline{\beta^2 + \alpha'^2 - \alpha' \beta^2}.$$

oder, da  $\alpha' = \frac{k}{2} dx$  sein soll, und  $\beta = 2\pi(\mu-1) \cdot \frac{dx}{\lambda}$ :

$$\begin{aligned} & \left( \beta^2 + \frac{1}{4} k^2 dx^2 - \frac{k}{2} dx \beta^2 = \right) \\ & \quad dx^2 \cdot \left\{ 4\pi^2(\mu-1)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^2} + \frac{k^2}{4} - \frac{k}{2} dx \cdot \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\mu-1)^2 \right\} \\ & \quad = dx^2 \cdot \left\{ \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\mu-1)^2 \cdot \left( 1 - \frac{k}{2} dx \right) + \frac{k^2}{4} \right\}. \end{aligned}$$

Hierin darf aber  $\frac{k}{2} dx$  gegenüber 1 vernachlässigt werden, so daß schließlich die Gleichung (13) übergeht in:

$$N \lambda^2 dx^2 A_2^2 \cdot \frac{3}{8\pi} k' = \left[ \frac{k^2}{4} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (\mu - 1)^2 \right] \cdot dx^2; \quad (13a)$$

$dx^2$  kürzt sich hieraus, und wir erhalten nach einiger Umformung:

$$\underline{A_2^2 k' = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{(\mu - 1)^2}{N \cdot \lambda^4} + \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{k^2}{N \cdot \lambda^2}}. \quad (13b)$$

$A_2$  ist der Reduktionsfaktor der Amplitude wegen *reiner Absorption*. Die Absorption auf der Strecke  $dx$  ist aber gleich der Differenz der Mieschen Absorptionskoeffizienten  $(k - k') dx$ . Somit ist:

$$\underline{1 - A_2 = \frac{1}{2} (k - k') \cdot dx},$$

also:

$$A_2^2 = \{1 - \frac{1}{2} (k - k') dx\}^2 = 1 - (k - k') \cdot dx + \frac{1}{4} (k - k')^2 \cdot dx^2.$$

In Gleichung (13b) tritt  $A_2^2$  im Produkt mit  $k'$  als Faktor auf, daher dürfen in dem obigen Ausdruck für  $A_2^2$  das zweite und dritte Glied gegen 1 vernachlässigt werden, so daß die Gleichung (13b) lautet:

$$\boxed{k' = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{(\mu - 1)^2}{N \cdot \lambda^4} + \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{k^2}{N \cdot \lambda^2}}. \quad (14)$$

Daraus ergibt sich  $(\mu - 1)^2$  zu:

$$\underline{(\mu - 1)^2 = \frac{3}{32} \cdot \frac{N \lambda^4}{\pi^3} \cdot k' - \frac{\lambda^2}{16\pi^2} k^2}. \quad (15)$$

Bei  $k^2 = 0$  geht diese Formel in die bekannte Streuungsformel von Rayleigh über. (Dies entspricht Abwesenheit reiner Absorption und Vernachlässigung eines Gliedes mit  $k'^2$ .)

Verwenden wir nun die Reihen (4b) und (5b) mit Beschränkung auf eine Genauigkeit bis  $\lambda^7$  inkl., so erhalten wir nach Einsetzen der Werte  $A_2$  und  $B_6$ :

$$k^2 = \frac{N^2}{\pi^2} \cdot \lambda^4 \alpha^6 \cdot Jm^2 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right); \quad k' = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{\pi} \cdot \lambda^2 \cdot \alpha^6 \cdot \left[ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right]^2;$$

$$\underline{(\mu - 1)^2 = \frac{N^2}{16\pi^4} \lambda^6 \alpha^6 \Re^2 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)}$$

blieb  
oder, da  $z = \frac{\pi d}{\lambda}$ :

$$(\mu - 1)^2 = \frac{\pi^2 N^2}{16} \cdot d^6 \cdot \Re e^2 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right).$$

13 a) Für  $\mu = 1$  selbst ergibt sich schließlich:

$$\mu - 1 = \frac{\pi N}{4} \cdot d^3 \cdot \Re e \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (16)$$

3 b) Diese Formel ist voraussichtlich nur bis auf vierte Potenzen von  $z$  genau, weil  $(\mu - 1)^2$  bis auf achte Potenzen genau war. Das entspricht der Berücksichtigung nur der ersten (elektrischen) Partialwelle. Innerhalb dieser Genauigkeit stimmt sie mit der Gans-Happelschen Formel überein, worin eine Kontrolle ihrer Richtigkeit gegeben ist. — Zur Abschätzung des Brechungsexponenten, den wir für Partikelgrößen bis  $d = 10^{-5}$  cm zu bestimmen suchen, ist sie genügend.

Die  
hen  
fen  
er-  
44)  
5)  
on  
ad  
if  
3)

Nach Einführung der Konzentration  $C = N \cdot V \left( = N \cdot \frac{\pi d^3}{6} \right)$  erhalten wir aus (16):

$$\mu - 1 = \frac{3}{2} C \cdot \Re e \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right). \quad (16 a)$$

Wir ersehen daraus, daß der Brechungsexponent einer Wolke metallischer Partikel beugender Größe allein von der Konzentration und von der Wellenlänge nur soweit abhängig ist, als der Brechungsindex  $m$  des Metalls von  $\lambda$  abhängt. Er ist unerwarteterweise ganz unabhängig von der Größe der Partikel. Somit kann sein Wert für eine gegebene Dichte  $\delta_f = C \cdot s$  ( $s$ : spezifisches Gewicht) größenordnungsmäßig angegeben werden, da  $\Re e \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$  von der Größenordnung Eins ist. — Es ist klar, daß die letzte Formel für Partikel von  $10^{-5}$  cm Durchmesser und für noch gröbere nur noch eine rohe Annäherung bietet, was an der Vernachlässigung der höheren Glieder der Entwicklung liegen muß. Bei Partikeln, die keine Beugung mehr hervorrufen, muß  $\mu = 1$  werden, somit von der Konzentration unabhängig sein. Dafür bietet die Formel keinen Übergang.

Es ist interessant, den Wert des Brechungsindex für den *gasförmigen* Zustand *derselben* Elemente bei *derselben* Gesamtmasse zu berechnen. — Wir bestimmen  $\mu$  für *Zink* in *gasförmigem* Zustand und für den Zustand der Verdichtung des Gases zu *festen* Partikeln beugender Größe. Auf Grund der Gleichung

$$\frac{\mu - 1}{\mu_0 - 1} = \frac{N}{N_0},$$

wo der Index Null sich auf Normalbedingungen des Druckes und der Temperatur bezieht, somit  $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  die Avogadrosche Zahl ist, erhalten wir, wenn wir noch  $N = \frac{\delta}{\gamma}$  setzen ( $\gamma$ : Gewicht eines Moleküls in Gramm):

$$\mu - 1 = \frac{\mu_0 - 1}{N_0} \cdot \frac{\delta}{\gamma};$$

hierin ist  $\delta$  die Dichte des Gases in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

[Das Atomgewicht von Zn ist 65,88, bezogen auf  $O = 16$ , d. h. auf  $H = 1,008$ ; die Masse eines H-Atoms ist  $1,65 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , daher

$$\gamma = \frac{65,88}{1,008} \cdot 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ g.}]$$

Für

$$\underline{\lambda = 5,89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\lambda = 6,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}}$$

erhält man für Zinkdampf:

$$\underline{(\mu - 1) = 0,713 \cdot \delta} \quad \text{bzw.} \quad \underline{(\mu - 1) = 0,678 \cdot \delta}$$

( $\mu_0$  entnommen: Landolt-Börnstein).

Mit Benutzung der Formel (16a) erhält man für dieselben Wellenlängen bei Benutzung unserer Tafeln für  $\Re \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$

$$\underline{(\mu - 1) = 0,228 \cdot \delta} \quad \text{bzw.} \quad \underline{(\mu - 1) = 0,223 \cdot \delta}$$

für Zink in festen Partikeln beugender Größe. (Zum Vergleich die Werte für *Luft* bei denselben Wellenlängen:

$$\underline{\mu - 1 = 0,4380 \cdot \delta} \quad \text{bzw.} \quad \underline{\mu - 1 = 0,4365 \cdot \delta.}$$

Die Übereinstimmung zwischen metallischem und gasförmigem Zustand ist somit für Zn nur unvollkommen<sup>1)</sup>. Wie weit die Abweichungen auf die Unsicherheit der gemessenen metallischen Brechungsexponenten zurückzuführen sind, ist schwer zu beurteilen. Theoretisch müßte man für die durchgerechneten Gase vollkommene Übereinstimmung erwarten, soweit die Messungen nicht an Absorptionsstreifen gemacht worden sind, da die Formel  $\frac{\mu - 1}{\mu_0 - 1} = \frac{N}{N_0}$  nur die Avogadrosche Regel voraussetzt.

<sup>1)</sup> Die Übereinstimmung wäre vollkommen, wenn Zink dreiatomig wäre.

Für andere Elemente konnten beide Brechungsexponenten (für gasförmigen und festen Zustand) in der Literatur nicht gefunden werden.

Wir haben jedenfalls einen wichtigen Satz:

*Der Brechungsindex einer Gasmasse ändert sich nicht nach der Kondensation derselben zu festen Partikeln beugender Größe und ist nur von der Dichte abhängig, außerdem von dem Realteil von  $\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}$  des Metalls in festem Zustande.*

Es genügt auch bei Mischungen von Gasen mit festen Partikeln, die Rechnung für den rein gasförmigen Zustand durchzuführen, um — wenigstens größerenordnungsmäßig — den Brechungsexponenten zu berechnen. Dies ist insofern von Bedeutung, als der Brechungsexponent für Gase in viel zahlreicheren Fällen und mit größerer Genauigkeit gemessen ist, als für den festen Zustand.

*Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge für Partikel-durchmesser bis zu  $10^{-6}$  cm ist allein durch die Abhängigkeit des  $\Re \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$  von  $\lambda$  bedingt.*

Nunmehr ist es auch einfach, die Geschwindigkeit einer Wellengruppe beim Passieren einer Wolke feinster fester oder gasförmiger Teilchen zu berechnen. Dieses Problem ist für die Deutung des sogenannten Tichof-Nordmannschen Phänomens bei Bedeckungsveränderlichem von wesentlicher Bedeutung. Ist  $v_g$  die Gruppengeschwindigkeit,  $v$  die Phasengeschwindigkeit, so gilt:

$$v_g = v - \lambda \cdot \frac{dv}{d\lambda} = \frac{c}{\mu} + \frac{\lambda c}{\mu^2} \cdot \frac{d\mu}{d\lambda} = \frac{c}{\mu} \left\{ 1 + \frac{\lambda}{\mu} \cdot \frac{d\mu}{d\lambda} \right\} \text{ mit } c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sec.}$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{3}{2} C \cdot \Re \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \varepsilon,$$

so ist nach Gleichung (16a)  $\mu = 1 + \varepsilon$ , und, da  $|\varepsilon| \ll 1$  ist, gilt:  $\frac{1}{\mu} = 1 - \varepsilon$ .

Somit wird  $v_g$ :

$$v_g = c (1 - \varepsilon) \cdot \left\{ 1 + \lambda (1 - \varepsilon) \cdot \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right\} = c \left\{ 1 - \varepsilon + \lambda (1 - 2\varepsilon) \cdot \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \right\}.$$

Das dritte Glied dieser Formel ist klein gegen das zweite Glied.

Da  $\varepsilon$  von der Größenordnung der Konzentration  $C$  ist — im interstellaren Raum von der Ordnung  $10^{-20}$  bis  $10^{-27}$  —, so kann der Einfluß des

Brechungsexponenten auf die Verzögerung von Signalen nicht merkbar werden. Innerhalb der Milchstraße, für die allein das Vorhandensein dunkler beugender Materie der genannten Größenordnung nachgewiesen ist, kommen Entferungen von maximal 20 kpc oder  $6 \cdot 10^{22}$  cm in Frage. Die Gruppengeschwindigkeit kann nach der obigen Formel um  $c \cdot \varepsilon$ , also um  $c \cdot 10^{-26}$  cm/sec von der Vakuumlichtgeschwindigkeit abweichen. Bei einer Entfernung von 20 kpc =  $6 \cdot 10^{22}$  cm =  $66 \cdot 10^3$  Lichtjahre beträgt die Verzögerung also  $66 \cdot 10^{-23}$  Jahre oder =  $3,5 \cdot 10^{-16}$  min. Es kann also auch nicht die Rede davon sein, daß die Gruppengeschwindigkeiten für zwei verschiedene Wellenlängen in Abhängigkeit von dem Unterschied der Werte  $\Re \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)$  meßbar wären: selbst wenn man die heute für die entferntesten Milchstraßen gültigen Abstände in Rechnung ziehen wollte (etwa 100 Millionen Lichtjahre), würde derselbe Schlußsatz gelten. Es ist aber bekannt, daß der Raum zwischen den Milchstraßen sogar gegen die Dichte von  $10^{-26}$  als leer angesehen werden kann, weil er keinerlei Absorption verrät<sup>1)</sup>.

Fräulein Dr. R. Pich bin ich für Kontrollrechnungen, die Beschaffung von Literatur und Abschriften bei der Abfassung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Breslau, im Januar 1938.

<sup>1)</sup> Durch diese Arbeit ist die von mir selbst in meinem Vortrage „Über neblige Sterne“ während der Tagung der Astronomischen Gesellschaft im Juli 1937 in Breslau geäußerte Vermutung, auch der Brechungsexponent des interstellaren Raumes könne wesentlich größer sein, als bei gasförmigem Zustande der dunklen Materie zu erwarten wäre, widerlegt. (Vierteljahrsschrift der Astron. Ges. **72**, Jg. 316, 1937.)

## Begriffliche Grundlagen und Begriffsbezeichnungen der Quantentheorie<sup>1)</sup>.

Von **Ferencz Jüttner** in Breslau.

(Eingegangen am 8. März 1938.)

Die Grundbegriffe der klassischen Physik haben die Bedeutung, *objektive physikalische Dinge*, d. h. Dinge mit *objektiven physikalischen Eigenschaften*, festzulegen und zu beschreiben, wobei deren raumzeitliche Veränderung *kausalen Gesetzen* gehorcht. Beim Übergange zur Quantentheorie aber verlieren diese Ding- und Eigenschaftsbegriffe bekanntlich infolge der Endlichkeit des Wirkungsquantums ihre Objektivierbarkeit in weitem Maße, indem außerdem im Zusammenhange hiermit jene kausalen Gesetze im allgemeinen durch Wahrscheinlichkeitsgesetze ersetzt werden. Daher verlangt die logische Klarheit, die in Betracht kommenden quantentheoretischen Begriffe von den entsprechenden klassischen, mit denen sie eben nicht identisch sind, sprachlich durch eine Abänderung der Bezeichnung zu unterscheiden, und dies soll in Rücksicht auf die hier maßgebenden Ungenauigkeitsbeziehungen mittels des Zusatzwortes „*hemi*“ (gleich „*halb*“) geschehen. Es treten damit in der Quantentheorie folgende für sie wesentliche Begriffe auf: *Hemobjekt*, *Hemikorpuskel*, *Hemibewegung*, *Hemibahn*, *Hemiwelle*, *Hemivorgang*, *Hemigesetz*. Nachdem auf diese Weise Verwechslungen mit den klassischen Begriffen unmöglich gemacht worden sind, läßt sich leicht als grundlegender quantentheoretischer Begriff, der kein klassisches Gegenstück hat, das *Korporundal* definieren; dieses stellt nämlich ein Hemobjekt dar, das in komplementärer Art die Erscheinungsform sowohl eines Hemikorpuskels als auch einer Hemiwelle aufweist. Damit wird jetzt die Grundtatsache der Quantentheorie in exakter Ausdrucksweise angebbar: *Die physikalischen Elementargebilde, z. B. die Elektronen und Photonen, sind Korporundale*. Entsprechend stellt sich die Quantenphysik als *Korporundaltheorie* dar, die die Hemivorgänge an den Korporundalen durch Hemigesetze regelt. — Diese hier nur andeutend und abstrakt beschriebenen *sprachlich-begrifflichen Hilfsmittel* werden in dem Aufsatz selbst in genetischer Weise dargestellt, indem nämlich zugleich mit ihrer Hilfe eine *logisch geklärte Skizze* der *Grundlagen der Quantentheorie* gegeben wird.

Die der klassischen Physik zugrunde liegenden allgemeinen Begriffe, wie Körper, Bewegung, Bahn, Welle u. ä., sind jedem von Jugend an vertraut, da sie ihm im täglichen Leben an den hier stets im großen verlaufenden physikalischen Vorgängen beständig entgegentreten. Diese Begriffe sind offenbar dadurch ausgezeichnet, daß sie anschaulich in Raum und Zeit vorstellbar sind und sich durch die Ausdrücke der gewöhnlichen Sprache unmittelbar benennen lassen. Ganz anders steht es in dieser Hinsicht mit den Grundbegriffen der Quantenphysik, die sich auf die im

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Festsitzung der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur in Breslau am 31. März 1938 zu Ehren des 60. Geburtstages von Prof. Dr. C. L. Schaefer.

Alltagsleben nicht beobachtbaren und nur feineren Versuchen zugänglichen physikalischen Elementarvorgänge beziehen. Hier ist erst, nachdem das mathematische System der Quantentheorie seinen Abschluß gefunden hatte, der begriffliche Sachverhalt durch Bohr und Heisenberg geklärt worden, und auch heute noch behilft man sich oft, zumal in mehr elementaren Darstellungen, in einer unzulässigen Art und Weise der ungeänderten klassischen Begriffe, indem man sich so der leichteren Auffassung wegen den altgewohnten Vorstellungen und sprachlichen Ausdrücken anpaßt. Es soll dagegen nun hier versucht werden, in allerdings nur skizzenhaft andeutender Weise, den allgemeinen begrifflichen Gehalt der Quantentheorie unter *Anpassung der Sprache* an die neue Lage wiederzugeben, indem nämlich den Ausdruckschwierigkeiten durch Einführung *abgeänderter oder neuer Begriffsbezeichnungen* begegnet wird und dadurch die logische Auffassung erleichtert und zugleich verschärft wird.

Soll eine physikalische Größe an einem physikalischen System gemessen werden, so ist ein Energieaustausch desselben mit einem Hilfssystem, dem Meßapparat, erforderlich, und dadurch ändert sich stets auch der Zustand des zu messenden Systems selbst. Im Bereiche der Makrophysik, der klassischen Physik, ist es nun immer möglich, diese Störung vernachlässigbar klein zu machen, oder sie auf rechnerischem Wege auszugleichen. Das Ergebnis der Messung der Größe ist dann eine Eigenschaft des Systems allein und hat damit eine objektive Beschaffenheit. Da dieses für alle an dem System vorzunehmenden Messungen gilt und damit für alle seine Eigenschaften, stellt es also hier ein von den Meßapparaten völlig unabhängiges und getrenntes Ding oder Objekt dar. In dem Gebiete der Mikrophysik dagegen, das von der Quantentheorie beherrscht wird, kann wegen der Endlichkeit des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  die durch die Messung verursachte Störung nicht auf einen gegenüber den zu messenden Größen zu vernachlässigenden Betrag herabgemindert werden, und sie kann auch durch eine Rechnung prinzipiell stets nur teilweise ermittelt und berücksichtigt werden. Das System ist also von der Meßvorrichtung prinzipiell nicht völlig trennbar; seine Eigenschaften hängen daher stets auch von denen des Meßapparates ab und sind somit nicht eigentlich objektivierbar. Diesen Sachverhalt wollen wir dadurch ausdrücken, daß wir sagen: Die Mikrosysteme, z. B. die Elektronen oder Atome, stellen *Hemiobjekte* dar.

Infolge der relativen Kleinheit der Konstanten  $h$  ergibt sich bei einer Zusammenballung einer sehr großen Zahl von Hemiobjekten, daß das so gebildete Makrosystem im idealen Grenzfalle, da dann die durch die Messung

verursachte Störung im Verhältnis zu  $h$  einflußlos gemacht werden kann, in ein Vollobjekt, d. h. ein Objekt im Sinne der klassischen Physik, übergeht. Damit ist auch der Ausgangspunkt der Erörterung, der durch die strenge Bedingung  $h = 0$  gekennzeichnet war, zur Quantentheorie in Beziehung gesetzt.

Daraus, daß die Mikrosysteme nur Hemiobjekte sind, d. h. der eindeutigen objektiven Festlegung entbehren, erklärt es sich, daß die Naturgesetze der Quantentheorie im allgemeinen nur die Wahrscheinlichkeit künftiger Meßergebnisse an diesen Hemiobjekten, die ja ihren Mangel an Bestimmtheit für alle Zeit behalten, zu berechnen gestatten. Hierin macht sich eben die bei der Beobachtung von Mikrosystemen niemals voll zu beseitigende oder zu berücksichtigende Störung durch den Meßapparat bemerkbar.

Wir wenden uns jetzt der Betrachtung der Elementargebilde der Materie zu. Die Erfahrung lehrt bekanntlich (z. B. die Wilsonschen Nebelbahnen und die Elektroneninterferenzen), daß diese Elementargebilde eine duale Beschaffenheit besitzen, indem sie sowohl unter dem Bilde eines Korpuskels als auch eines Wellengebildes<sup>1)</sup> (einer Welle oder allgemein eines Wellenpakets) auftreten können. Da aber diese Elementargebilde als Mikrosysteme nur Hemiobjekte sind, können ihre Erscheinungsformen, die den Körpern und Wellen der klassischen Physik ähnlich sind, doch mit diesen nicht zusammenfallen, indem sie nämlich im Unterschied von ihnen nicht voll objektivierbare Eigenschaften haben. Diesen Sachverhalt wollen wir ausdrücken, indem wir sagen: Ein Elementargebilde der Materie hat die beiden Erscheinungsformen eines *Hemikorpuskels* und einer *Hemiwelle*.

Nennt man ferner ein Hemiobjekt, das die Natur eines Hemikorpuskels und einer Hemiwelle hat, ein *Korporundal*<sup>2)</sup>, so kann man einfach sagen: *Die Elementargebilde der Materie, z. B. die Elektronen, stellen Korporundale dar.* Dabei sei noch einmal betont, daß ein Korporundal seiner Definition nach *nicht* ein eigentliches selbständiges Ding (Objekt, Substrat oder Substanz) ist; denn seine Eigenschaften sind ja von denen der gerade benutzten Meßapparate prinzipiell nicht völlig trennbar, was durch die Bezeichnung „Hemiobjekt“ ausgedrückt wurde.

<sup>1)</sup> Als Wellen sind in der ganzen Abhandlung nur solche im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum gemeint, nicht also die Wellen Schrödingers in vieldimensionalen Räumen. — <sup>2)</sup> Das Wort „Korporundal“ stellt zwar eine Art Übersetzung des Ausdrucks „Materiewelle“ dar; doch hat der letztere eine andere Bedeutung und konnte daher in obigem Zusammenhange nicht benutzt werden. Vgl. hierzu Anmerkung 1 auf der folgenden Seite.

Wie sich aus dem mathematischen Schema der Quantentheorie ergibt, können bei der Erklärung jedes Mikroversuchs alle Korporundale der Materie ganz nach Belieben entweder als Hemikorpuskel oder als Hemiwellen angesehen werden; aber man darf sie niemals bei demselben Versuch zugleich als Hemikorpuskel und Hemiwellen auffassen, etwa so, daß die Hemiwelle das Hemikorpuskel trägt. Nennt man nun mit Bohr sich gegenseitig ausschließende Eigenschaften *komplementär*, so kann man daher sagen: Die beiden Erscheinungsformen eines Korporundals der Materie, z. B. des Elektrons, sind zueinander komplementär<sup>1)</sup>.

Die erwähnte mathematische Theorie gestattet es auch, die oben angegebene Kennzeichnung eines materiellen Korporundals als Hemiobjekt jetzt noch genauer zu bestimmen. Danach muß dieses Korporundal als Hemikorpuskel den Heisenbergschen Ungenauigkeitsbeziehungen für Ort und Impuls genügen:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq \frac{h}{2\pi}; \quad (I)$$

denn sie ermöglichen es erst, wie sich auch anschaulich mittels des Interferenzbegriffes ausführen läßt, daß das als Hemikorpuskel auftretende Korporundal dann auch als Hemiwelle (Hemiwellenpaket) auffaßbar ist. Daß ein materieller Hemikörper eine völlige Objektivierung und damit die eindeutige Bestimmtheit seiner Eigenschaften vermissen läßt, erkennt man jetzt deutlich, indem eine *völlig genaue* Festlegung nur für seinen Ort allein oder seinen Impuls allein, also nur für die *Hälfte* („hemi“ gleich „halb“) seiner klassischen Bestimmungsstücke möglich ist. Ihre andere Hälfte wird bei einer derartigen Messung stets durch den Meßapparat in unkontrollierbarer Weise völlig gestört und geändert. Man kann also sagen, daß Ort und Impuls eines materiellen Hemikörpers zueinander komplementär sind. Da dasselbe für Ort und Geschwindigkeit gilt, sind für einen materiellen Hemikörper die Begriffe der Bewegung und der Bahn, im objektiven eindeutigen Sinne verstanden, nicht anwendbar. Macht man nämlich z. B. an einem freien, seinen Ort nur infolge seiner Trägheit verändernden Elektron eine Anzahl aufeinander folgender Ortsmessungen von mittlerer Genauigkeit, so daß auch die Impulskomponenten gemäß (I)

<sup>1)</sup> In sprachlicher Hinsicht meint man mit der Bezeichnung „Elektron“ gewöhnlich nur seine Erscheinungsform als Materie-Hemikorpuskel; seine andere Erscheinungsform als Materie-Hemiwelle wird unscharf als „Materiewelle“ des Elektrons benannt. Meint man aber das materielle Korporundal an sich, ohne sich über seine Erscheinungsform zu äußern, so müßte man genauer von dem „Elektron-Korporundal“ sprechen; hier ist jedoch auch dieses einfach „Elektron“ genannt.

mit mittlerer Genauigkeit festlegbar wären, so ergibt sich eine Ortsreihe, deren Einzelorte wesentlich durch die von dem Ortsmeßapparate verursachten, nicht kontrollierbaren (hier mittelgroßen) Geschwindigkeitsänderungen bedingt sind und daher nicht eine objektive eindeutige, dem Elektron allein zukommende Bahn festlegen. Diesen Sachverhalt wollen wir dadurch ausdrücken, daß wir sagen: Die durch die gemessene Ortsreihe gewonnene Linie stellt eine *Hemibahn* des Elektrons dar, und die zugehörige Ortsveränderung, d. i. der (nicht anschauliche) Übergang des Elektrons zwischen den aufeinanderfolgenden Orten der Ortsreihe, bildet eine *Hemibewegung* desselben. Damit ist jetzt das Gegenstück zur klassischen Trägheitsbewegung beschrieben. In solcher Weise vermögen allgemein die materiellen Korporundale in ihrer Eigenschaft als Hemikorpuskeln nur Hemibewegungen in Hemibahnen auszuführen. Auf den Fall gebundener Elektronen und das Verhalten geschlossener Hemibahnen kann aber hier nicht eingegangen werden. Alle diese Betrachtungen über Hemibewegungen lassen sich natürlich auch an der komplementären Erscheinungsform des materiellen Korporundals, seiner Hemiwelle oder seinem Hemiwellenpaket anstellen, wobei das im allgemeinen eintretende Zerfließen des Pakets wesentlich ist.

Numehr gehen wir zu einer kurzen Erörterung der elektromagnetischen Strahlung über. Ihre unteilbaren Elementargebilde sind die Photonen. Diese sind ebenfalls *Korporundale*. Denn einerseits verhalten sie sich (im photoelektrischen und Compton-Effekt) wie *Hemikorpuskeln* („Lichtquanten“); andererseits treten sie auch (in den Lichtinterferenzen) komplementär als Wellengebilde auf, nämlich als *Hemiwellen* („Lichtwellen“), oder (wenn zugleich ihr Ort experimentell mehr oder weniger festgelegt wird) als *Hemiwellenpakte*. Dabei ist die Energie  $E$  und der Impuls  $p = E/c$  eines Photons als Licht-Hemikorpuskels (als Lichtquants) mit seiner (genauen oder mittleren) Schwingungszahl  $r$  oder Wellenlänge  $\lambda$  in der Auffassung als Licht-Hemiwelle durch die Gleichungen verknüpft:

$$E = h r, \quad p = \frac{h r}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (\text{II a})$$

Als Ausdruck des Umstandes, daß die Photonen nur Hemikorpuskeln sind, genügt ihr Ort und Impuls wie vorhin der Ungenauigkeitsbeziehung (I); diese ist eben wieder die notwendige Bedingung dafür, daß sie dann auch als Licht-Hemiwellenpakte aufgefaßt werden können. Daß aber die Lichtwellen wirklich nur Hemiwellen sind, verrät sich andererseits, wie die allgemeine mathematische Theorie lehrt, in der Tatsache, daß es unmöglich

ist, an demselben Orte zugleich die Amplitude der elektrischen und der magnetischen Feldstärke völlig genau zu bestimmen;  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  sind am gleichen Orte komplementär zueinander. Es gelten nämlich für die Messungen der Feldstärken im selben Raumelemente  $\delta r = (\delta l)^3$  die Ungenauigkeitsbeziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_x \cdot \Delta H_y &\geq \frac{hc}{(\delta l)^4}, & \Delta E_y \cdot \Delta H_z &\geq \frac{hc}{(\delta l)^4}, \\ \Delta E_z \cdot \Delta H_x &\geq \frac{hc}{(\delta l)^4}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{III})$$

Das Bestehen von (III) ist dann die notwendige Bedingung dafür, daß ein als Licht-Hemiwelle erscheinendes Photon auch komplementär als Licht-Hemikorpuskel (Lichtquant) gemäß (IIa) auftreten kann. Die Ungleichungen (I) und (III) zusammen bilden schließlich die notwendige und hinreichende Bedingung für die widerspruchsfreie Vereinbarkeit der beiden komplementären Naturen eines Photons, d. h. für seine Möglichkeit als Korporundal<sup>1)</sup>.

Für die relativistische Masse  $m$  eines Photons erhält man mittels der allgemein gültigen Gleichung  $E = mc^2$  aus (IIa) den konstanten Wert:

$$m = \frac{h r}{c^2}. \quad (\text{IIb})$$

Die Ruhmasse  $m_0$  des Photons ist dagegen in Rücksicht auf die relativistische Massenbeziehung  $m_0 = m \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$  stets gleich Null anzusetzen:

$$m_0 = 0. \quad (\text{IIc})$$

Denn die Geschwindigkeit  $r$  eines Photons als eines Hemiwellenpakets ist, da hier wegen des Fehlens einer Dispersion die Gruppengeschwindigkeit gleich der Phasengeschwindigkeit ist, immer gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c$  selbst. Dies steht mit der relativmechanischen Formel  $r = p/m$  im Einklang, die mittels (IIa) und (IIb) für dasselbe Photon als Hemikorpuskel ebenfalls ergibt:

$$r = c. \quad (\text{IId})$$

<sup>1)</sup> In sprachlicher Hinsicht seien jetzt noch einmal die folgenden Bemerkungen zusammengestellt. Die Wörter „*Photon*“ und „*Lichtquant*“ werden hier nicht gleichbedeutend gebraucht. Unter dem „*Photon*“ wird das Licht-Korporundal verstanden, unter dem „*Lichtquant*“ dagegen nur seine Erscheinungsform als Licht-Hemikorpuskel. Die andere Erscheinungsform des Photons als Licht-Hemiwelle nennt man unscharf „*Lichtwelle*“. Bei diesem Sprachgebrauch darf man also von der *Polarisation* eines Photons gerade so wie von der einer Lichtwelle reden, nicht aber von der *Polarisation* eines Lichtquants.

Durch die beiden zuletzt erwähnten relativistisch zusammenhängenden Eigenschaften, nämlich das Verschwinden der Ruhmasse und die Bewegung mit Lichtgeschwindigkeit, sowie die weitere hiermit zusammenstimmende Eigenschaft, daß sie niemals eine elektrische Ladung tragen können, unterscheiden sich die Photonen als stets relativistische elektromagnetische Hemikorpuskeln wesentlich von denjenigen der Materie. Daran ferner, daß Energie, Impuls und Masse der Photonen proportional zu dem Wirkungsquantum  $h$  sind, so daß sie in der klassischen Physik ( $h = 0$ ) verschwinden, erkennt man, daß die Dinghaftigkeit der elektromagnetischen Hemikorpuskeln (der Lichtquanten) weit schwächer ist als die der materiellen.

Umgekehrt zeigen die Materie-Hemiwellen, die sog. Materiewellen, einen geringeren Grad von Objektivität als die Licht-Hemiwellen. Denn der für einen bestimmten Punkt zu einer bestimmten Zeit geltende Wert der zugehörigen komplexen Wellenfunktion  $\psi$ , die dem komplexen Vektor  $\mathfrak{E} + i \mathfrak{H}$  der Lichtwellen entspricht, ist überhaupt nicht meßbar, so daß hier von Ungenauigkeitsbeziehungen ähnlich wie (III) keine Rede sein kann. Meßbar ist vielmehr nur das Produkt  $\psi^* \psi$ , das zu dem Ausdruck

$$(\mathfrak{E} - i \mathfrak{H})(\mathfrak{E} + i \mathfrak{H}) = \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2$$

das Gegenstück bildet. Außerdem stehen für materielle Korporundale diejenigen korpuskular-undalen Beziehungen, die den Gleichungen (II) entsprechen, in enger Verbindung mit dem Experiment. Sie lauten, indem nur die hier zu ändernden Formeln des Gleichungssystems (II) hingeschrieben werden:

$$p = \frac{h r}{u} = \frac{h}{\lambda}, \quad (\text{IIa}^*)$$

$$m_0 > 0, \quad (\text{IIc}^*)$$

$$v = \frac{c^2}{u}. \quad (\text{IId}^*)$$

Während  $v$  die Geschwindigkeit des (hier materiellen) Hemikorpuskels ist, bedeutet  $u$  die de Brogliesche Phasengeschwindigkeit der Materie-Hemiwellen, wobei deren Gruppengeschwindigkeit mit  $v$  zusammenfällt<sup>1)</sup>. Es konnte hier bekanntlich die bedeutsame de Brogliesche Gleichung  $p = h/\lambda$  durch die Versuche unmittelbar bestätigt werden.

In den gesamten zuletzt gemachten Ausführungen deutet sich bereits die Tatsache an, daß in der klassischen Physik, in der der Einfluß des Wirkungsquantums  $h$  vernachlässigt wird, die Korporundale der Materie

<sup>1)</sup> Für  $u = c$  gehen (IIa\*), (IIc\*), (IId\*) in (IIa), (IIc), (IId) über.

einfach in Körper und die Korporundale des Lichtes in Lichtwellen übergehen, indem jeweils die komplementäre Erscheinungsweise als Materiewellen (Hemiwellen) und Lichtquanten (Hemikorpuskeln) verlorengeht.

Anhangweise sei bemerkt, daß die Korporundale der Materie und des Lichtes durchaus nicht ewig und unveränderlich sind; sie können vielmehr, wie die Erfahrung lehrt, sowohl erzeugt wie vernichtet werden, wobei eine Verwandlung derselben ineinander stattfinden kann. Bei Photonen erscheint das Entstehen und Vergehen ohne weiteres verständlich. Bei Elektronen ist eine Erklärung der Erzeugung und Vernichtung (meist eines Paars entgegengesetzter geladener Elektronen) durch die Diracsche relativistische Form der Quantentheorie des Elektrons und Positrons erbracht worden.

Als Abschluß können wir jetzt zusammenfassend folgendes sagen: Die Quantentheorie, die man unscharf als Wellenmechanik zu bezeichnen pflegt, stellt sich genauer als *Korporundaltheorie*<sup>1)</sup> dar; denn sie bestimmt die Erscheinungen an den materiellen wie den elektromagnetischen Korporundalen. Da letztere Hemiobjekte sind, vollziehen sich an ihnen nicht voll objektivierbare Vorgänge nach Art der *Hemibewegungen*, und diese werden daher nur durch Wahrscheinlichkeitsgesetze (*Hemigesetze*) geregelt. In dem Grenzfall der klassischen Physik findet dann eine vollständige Objektivierung statt, indem die Hemiobjekte in Objekte (Körper und Lichtwellen), die Hemivorgänge in eigentliche Vorgänge, und die wahrscheinlichkeitsmäßigen Hemigesetze in eindeutige Vollgesetze, d. h. kausale Gesetze, übergehen. Daß hierbei die Korporundale völlig ausarten und zerfallen, d. h. in Körper oder Wellen übergehen, ist dadurch bedingt, daß jetzt die Ungenauigkeitsbeziehungen (I) der Materie bzw. (I) und (III) des Lichtes nicht mehr gelten, die allein die (komplementäre) Vereinigung der beiden Naturen der Korporundale ermöglichten.

---

<sup>1)</sup> Der von Bohr benutzte Ausdruck „Komplementaritätstheorie“ hat eine verwandte Bedeutung.

**Bemerkung  
zu der Arbeit von E. Olsson: „Die Prädissoziation  
des Schwefels“.**

Von **W. Lochte-Holtgreven** in Kiel.

(Eingegangen am 22. Februar 1938.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit behandelt E. Olsson<sup>1)</sup> die Prädissoziation des Schwefels. Die Abhandlung schließt mit der Bemerkung, daß den früher von mir<sup>2)</sup> angestellten Überlegungen „die experimentelle Grundlage entzogen sei“. Dieser Darstellung gegenüber möchte ich bemerken, daß erstens an der Realität meiner experimentellen Resultate durchaus festzuhalten ist, und daß zweitens die von mir gegebene Deutung auch ein Verständnis der Ergebnisse von Herrn Olsson zuläßt, so daß weder hinsichtlich der Experimente noch hinsichtlich der Deutung der Ergebnisse ein Widerspruch vorliegt. Zur Klärung der Sachlage sei es mir gestattet, noch einmal auf die entscheidenden Punkte meiner Arbeit, sowie auf den Einwand von Herrn Olsson einzugehen.

Meine experimentellen Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die beiden Prädissoziationsgebiete im  $S_2$ -Spektrum sich ganz verschieden verhalten, sobald man zu extrem niedrigen Schwefeldampfdrucken übergeht. Während die Bande  $\lambda = 2615 \text{ \AA}$  („zweites“ Prädissoziationsgebiet, Bande  $16 \leftarrow 0$ ) auch bei allergeringsten Dampfdrucken völlig diffus bleibt — ohne jede Andeutung einer Struktur — werden alle anderen Banden mit abnehmendem Druck zusehends schärfer. Insbesondere trifft dies auch für das erste Prädissoziationsgebiet zu, dessen Einsatzstelle bei  $\lambda = 2799 \text{ \AA}$  ( $9 \leftarrow 0$ ) liegt. Der Effekt ist bei Verwendung geringerer Dispersion sehr auffällig: Bei der von mir angegebenen Methode zur Herstellung extrem kleiner  $S_2$ -Dampfdrucke haben die Banden im ersten Prädissoziationsgebiet im Gegensatz zur Bande  $16 \leftarrow 0$  gut erkennbare Rotationsstruktur<sup>3)</sup>. Da es sich um ein allmähliches Verschwinden der Prädissoziation mit abnehmendem Drucke handelt, wird man erwarten können, daß sich Anzeichen von Prädissoziation (Unschärfe) bei kleinen Dampfdrucken noch um so eher beobachten lassen, je größer die Dispersion des benutzten Spektralapparates ist. *Entscheidend ist jedoch nicht, ob sich*

<sup>1)</sup> E. Olsson, ZS. f. Phys. **108**, 40, 1937. — <sup>2)</sup> W. Lochte-Holtgreven, ebenda **103**, 395, 1936. — <sup>3)</sup> Die Bande 2799 zeigt etwas kontinuierlichen Untergrund.

überhaupt noch Prädissoziation bei einem gewissen Dampfdrucke feststellen läßt, sondern, daß die beiden Prädissoziationsgebiete sich grundsätzlich verschieden verhalten.

Herr Olsson hat die von mir angestellten Versuche nicht systematisch wiederholt, sondern lediglich festgestellt, daß bei geringen  $S_2$ -Dampfdrucken und unter Verwendung großer Dispersion noch Unschärfe bei den Banden im ersten Prädissoziationsgebiet zu erkennen ist. Statt hierin einen Widerspruch gegen meine Ergebnisse zu sehen, möchte ich dieses Resultat für durchaus erwartet bezeichnen, denn eine restliche Unschärfe der Banden wird sich, wie gesagt, um so eher nachweisen lassen, je größer die benutzte Dispersion ist. Das grundsätzlich verschiedene Verhalten beider Prädissoziationsgebiete wird von diesem Befunde nicht berührt, ebenso wenig die von mir gegebenen Vorstellungen über den Mechanismus des Zerfalles.

Wenn Herr Olsson angibt, daß bei ihm die Bande  $\lambda = 2769 \text{ \AA}$  ( $10 \leftarrow 0$ ) im ersten Prädissoziationsgebiet *keinerlei* Rotationsstruktur mehr aufweise — diese Bande ist auf meinen Platten geringerer Dispersion völlig scharf — so scheint bei ihm der Dampfdruck des Schwefels nicht gering genug gewesen zu sein. In der zitierten Arbeit sind keinerlei Angaben über die experimentellen Einzelheiten enthalten. Wie mir Herr Olsson persönlich mitteilte, hat es sich um Absorption des Dampfes von erhitztem Schwefel gehandelt. Bei dem Versuche, ganz geringe  $S_2$ -Dampfdrucke durch Erhitzen von Schwefel in dem Ansatz eines abgeschmolzenen Quarzrohres herzustellen, fand Verfasser sehr wechselnde und nicht reproduzierbare Verhältnisse, die zum Teil auf der Bildung höherer Polymere beruhen, zum Teil auf die zweifellos große Empfindlichkeit des  $S_2$ -Moleküls gegen Zusammenstöße mit weiteren  $S_2$ -Molekülen (Stoß zwischen Eigengasmolekülen, großer Stoßparameter!) zurückgeführt wurden. Obwohl es also zunächst übersichtlicher erscheint, die Absorption in *reinem* Schwefeldampf zu untersuchen, so liegt nach den Erfahrungen des Verfassers doch ein großer Vorteil in der Verwendung von Schwefelkohlenstoff, der langsam zum Zerfall gebracht wird, denn: Erstens lassen sich so extrem niedrige  $S_2$ -Dampfdrucke unter völlig reproduzierbaren Verhältnissen erreichen und zweitens werden Zusammenstöße der angeregten  $S_2$ -Moleküle mit weiteren  $S_2$ -Molekülen durch den  $CS_2$ -Dampf (etwa 30 mm Druck) fast vollständig unterdrückt.

Hinsichtlich der Experimente, wie hinsichtlich ihrer Deutung, können wir also der Arbeit von Herrn Olsson keine neuen Gesichtspunkte entnehmen, die zu einer Änderung der von mir gegebenen Darstellung zwingen. Demgegenüber kann man über den Wert des Zeichnens von Potentialkurven

wohl verschiedener Meinung sein. Ich möchte die von mir gegebene Darstellung als einen Versuch auffassen, *alle* bisher über das  $S_2$ -Molekül bekannten Tatsachen in möglichst vollständiger und widerspruchsfreier Form zu einem Gesamtbild zu vereinigen. Es soll nicht bestritten werden, daß diese Vorstellungen im Laufe der Zeit gewisse Änderungen erfahren könnten; als Ausgangspunkt hierfür dürften jedoch nur neuartige experimentelle Feststellungen in Betracht kommen.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, Februar 1938.

---

### Erwiderung auf vorstehende Bemerkung.

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 5. März 1938.)

Bei meinem Versuche wurde ein 55 cm langes Quarzrohr verwendet, das mit einem Ansatzrohr von 12 cm Länge versehen war. Das Rohr war unter Vakuum abgeschmolzen und außer Schwefel waren keine absorbierenden Stoffe vorhanden. Der elektrisch geheizte Ofen war mit einem seitlichen Ofen für das Ansatzrohr versehen. Die Absorptionstemperatur wurde am Ende des Rohres zu  $580^\circ$  abgelesen (Thermometerablesung ohne Korrektur). Im Ofen des Ansatzrohres wurde während der Exponierung die Temperatur  $165^\circ \pm 2$  festgestellt. Die Aufnahme zeigte eine im Vergleich mit der Abbildung in Lochte-Holtgrevens Arbeit schwache Absorption. Ich habe daraus geschlossen, daß ich mit noch geringerem Drucke als Lochte-Holtgreven arbeitete. Andererseits schließt Herr Lochte-Holtgreven in der vorstehenden Bemerkung aus der Unschärfe der Linien, daß ich mit zu hohem Druck gearbeitet habe. Aus den Versuchsdaten läßt sich berechnen, daß der Dampfdruck des Schwefels 0,50 mm betrug. Bei der Lochte-Holtgrevenschen Methode dagegen läßt sich der Schwefeldampfdruck ziffernmäßig weder messen noch berechnen. Es ist sogar nicht recht klar, warum dieser unbekannte, mit starker Absorption verbundene Druck als „extrem niedrig“ bezeichnet wurde.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

---

**Entgegnung zu einer Bemerkung von F. Horst Müller<sup>1)</sup> zu der Arbeit von G. Rösseler<sup>2)</sup>, Köln: „Über eine Präzisionsmeßanordnung zur Bestimmung der Molekularpolarisation nichtdissoziierender Flüssigkeiten“.**

Von G. Rösseler.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1938.)

Infolge eines Versehens habe ich bei der Drucklegung der oben angeführten Arbeit zu meinem Bedauern keine Korrekturfahnen erhalten, so daß in der Veröffentlichung neben anderen, unwichtigeren Druckfehlern<sup>3)</sup> in der Tabelle 4, S. 213, für den Molenbruch  $f_2 = 0,00689_7$  ein den Verlauf der Kurve entstellender Wert für  $f_1 P_1$  unterlaufen ist. Es muß dort nicht 26,464 — dieser Wert gilt für den Molenbruch 0,01361 — sondern 26,644

heißen. Daher ist das Hauptargument der Müllerschen Bemerkung hinfällig.

Es scheint mir jedoch angebracht, etwas näher auf die Bemerkung von Müller einzugehen, da sie sich mit Einzelheiten meiner Arbeit befaßt. Der in Fig. 1 der oben genannten Bemerkung für die erwähnte Konzentration errechnete Wert von  $P_2$  ist nicht denkbar, weil die von mir angegebene Maximalfehlgrenze (Fehler der pyknometrischen Messung + Fehler der  $n$ -Bestimmung + Fehler

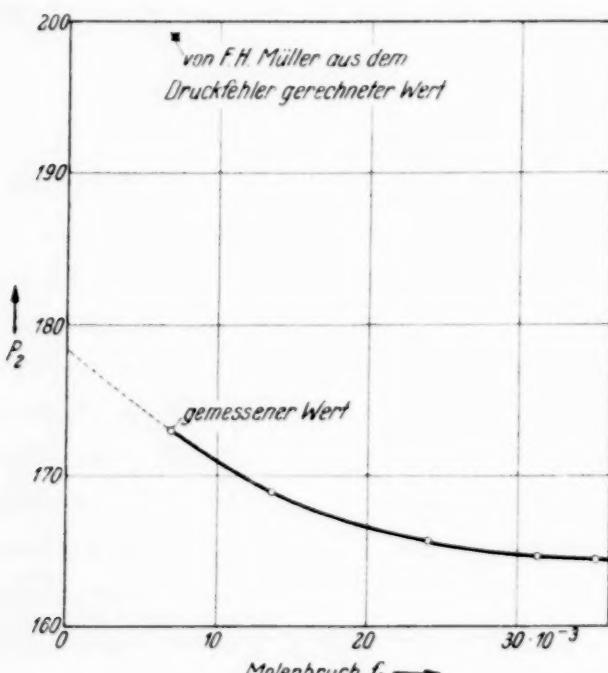


Fig. 1.

bei der Messung der Dielektrizitätskonstanten) die Möglichkeit eines solchen Wertes einfach ausschließt. Vorstehende Fig. 1 zeigt, daß der aus  $f_1 P_1 = 26,644$  umgerechnete Wert für  $P_2$  durchaus in den Verlauf der Kurve paßt, wobei man für  $f_2 = 0$  auf etwa  $P_2 = 178,4 \text{ cm}^3$  extra-

<sup>1)</sup> F. Horst Müller, ZS. f. Phys. **105**, 513, 1937. — <sup>2)</sup> G. Rösseler, ebenda **103**, 191, 1936. — <sup>3)</sup> Die größten davon sind am Schluß der Entgegnung berichtet.

poliert, also auf einen etwas höheren Wert als den von Müller angegebenen. Bei meiner Arbeit<sup>1)</sup> habe ich mit Absicht nicht die Darstellung von  $P_2$  in Abhängigkeit von  $f_2$ , sondern  $P_{12}$  in Abhängigkeit von  $f_2$  gewählt, da letzteres eine Gerade ergeben muß, an der sich bedeutend sicherer bei entsprechendem Maßstab das Herausfallen eines Meßwertes erkennen läßt als an einer gekrümmten Kurve. In Fig. 2 ist neben den Werten meiner früheren Kurve (siehe oben) auch der aus dem Druckfehler sich ergebende Wert mit eingetragen, woraus eindeutig zu erkennen ist, daß es sich dabei um keinen *Meßfehler* handeln kann.

Aus Fig. 3 der Bemerkung von H. Müller geht hervor, daß für Molenbrüche  $f_2 < 0,006$  die Streuung des Trichters für 0,1% Relativgenauigkeit schon so groß wird, daß die Messung entsprechend geringerer Konzentrationen nur noch wenig praktischen Sinn hat. Ich habe daher absichtlich keine Resultate für  $f_2 < 0,006$  veröffentlicht, obgleich diese in einen entsprechenden, engeren Streutrichter für 0,01% Relativgenauigkeit fielen, da diese Ergebnisse mehr oder weniger Zufallswerte bedeuten.

Die Bemerkung über den Gebrauch des Flüssigkeitskondensators dürfte auf einem Mißverständnis beruhen. Zwischen Messung von Lösungsmittel und Lösung ist der Kondensator selbstverständlich niemals auseinander genommen worden [siehe S. 206 meiner Arbeit (l. c.)]. Bezuglich der Erzielung ausreichender relativer DK.-Meßgenauigkeiten mit geringerem elektrischen Aufwand möchte ich nochmals auf das auf S. 194 ff. meiner Arbeit Gesagte hinweisen, worüber eingehende experimentelle Untersuchungen angestellt wurden.

Der Vollständigkeit halber gebe ich noch eine Berichtigung der größten Druckfehler meiner Arbeit (l. c.) an:

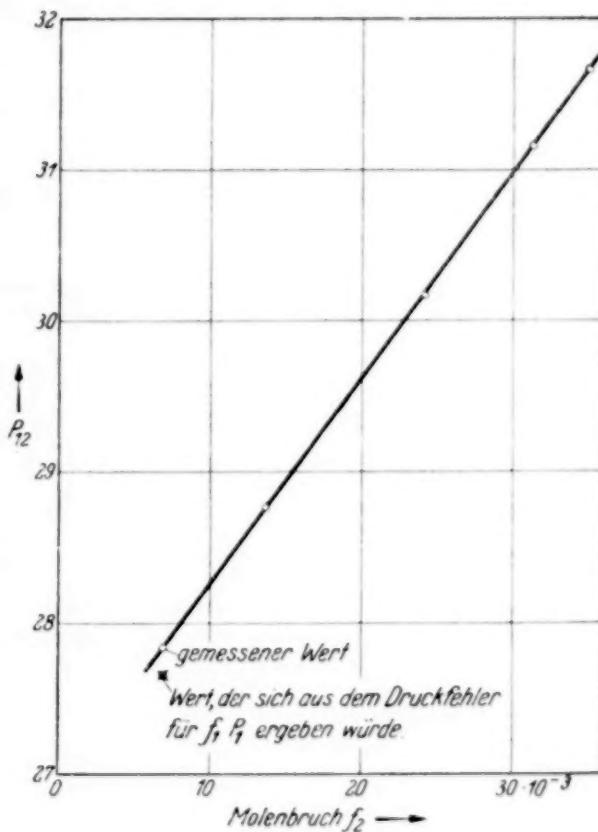


Fig. 2.

<sup>1)</sup> l. c. siehe Fig. 12 und 14 auf S. 214.

Zu S. 193: Die linke Seite der vorletzten Gleichung muß nicht  $\frac{\partial \mu}{\partial \mu_2} =$  sondern  $\frac{\partial \mu}{\partial n_2} =$  lauten.

Zu S. 197: In dem Schaltschema (Fig. 2) darf die von der Drossel  $D_T$  des Quarzoszillators kommende Leitung nur an die mittlere Elektrode des Stabilisators führen; die tieferliegende Elektrode muß frei bleiben, so daß die zweite Glimmstrecke des Stabilisators *nicht* kurzgeschlossen ist.

Zu S. 198: In Fig. 3 muß der Faktor an der Ordinate nicht  $10^6$ , sondern  $10^{-6}$  heißen.

Zu S. 204: Rechte Seite der Gleichung (8) nicht  $J_2 R_2 = (J_2 + J_a) R_3$ , sondern  $J_2 R_2 + (J_2 + J_a) R_3$ .

Zu S. 204: Gleichung (10) im Nenner des letzten Summanden nicht  $R_2 + u$ , sondern  $R_1 + w$ .

Zu S. 211: Bei Tabelle 1 fehlt in der Überschrift der letzten Spalte vor dem Index 12 ein  $\varepsilon$ .

Zu S. 213: In Tabelle 4 für  $f_2 = 0,00689_7$  muß der Wert von  $f_1 P_1$  nicht 26,464, sondern 26,644 heißen.

Zu S. 214: Fünftletzte Zeile nicht: Dipolmoment in Abhängigkeit, sondern: Dipolmoment  $\mu$  von Diäthylketon in Benzol in Abhängigkeit . . .; letzte Zeile nicht: Dipolmoment  $\mu$  in Abhängigkeit, sondern: Dipolmoment  $\mu$  von Aceton in Benzol in Abhängigkeit . . .

Zu S. 215: Zeile 21 nicht  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Hz/Grad, sondern  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ /Grad.

Charlottenburg, Dezember 1937.